

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVIII.

*I. Ueber das Radiometer;
von Ernst Pringsheim.*

Die Unsicherheit und Meinungsverschiedenheit, die immer noch über die Ursache der Bewegung im Radiometer und den ähnlichen Apparaten besteht, scheint darauf zu beruhen, dass in der That auf die Bewegung dieser Instrumente eine ganze Reihe verschiedener Dinge von wesentlichem Einfluss ist, deren Wirkungen sich gegenseitig so ergänzen und stören, dass durch die Complicirtheit der verschiedenen Resultate die Gesetzmässigkeit in ihnen oft verdunkelt wird.

Fragen wir uns, welche Dinge auf die Radiometerbewegung von Einfluss sein können, so sind dies zunächst die verschiedenen Theile des Apparates selbst, nämlich die Glas- hülle, das eingeschlossene Gas und die Flügel. Der einzig richtige Weg also, die Wirkungsweise der radiometrischen Apparate zu studiren, wird der sein, den Einfluss dieser verschiedenen Theile experimentell möglichst zu sondern und jeden derselben einzeln zu behandeln.

Apparat.

Um dieser Aufgabe gerecht zu werden, sind die gewöhnlichen Radiometer höchst ungeeignet, da sich bei ihnen die Erscheinungen dadurch sehr compliciren, dass die bewegende Kraft immer an mehreren Flügeln gleichzeitig auftritt, so dass eine etwaige entgegengesetzte Wirkung zweier Flügel erst durch besondere Experimente constatirt werden muss. Dabei ist es immer noch sehr schwer, den Theil der Bewegung, der von einem Flügel allein herrührt, wirklich festzustellen, da hierbei häufig störende Lichtreflexe eintreten, die besonders, wenn es sich darum handelt, die Wirkung heller auf der Rückseite geschwärzter Flächen bei Bestrah-

lung der hellen Seite zu constatiren, oft geeignet sind, die ganze Bewegung umzukehren. Ausserdem ändern die Radiometerflügel bei ihrer Rotation so schnell ihre Stellung gegen die Wärmequelle und damit zugleich die wesentlichen Bedingungen der Bewegung, dass dadurch etwaige, an einem Flügel auftretende, der Zeit nach getrennte, verschiedenartige Erscheinungen vollständig verwischt und unkenntlich werden. Endlich gehört auch eine relativ grosse Kraft dazu, den Reibungswiderstand zu überwinden und das Radiometer in Rotation zu versetzen, sodass dasselbe ein verhältnissmässig unempfindlicher Apparat ist.

Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man statt eines Radiometers einen sogenannten Torsionsapparat anwendet, wie Crookes mehrere construirt hat. Bei diesen hat man es in der Regel — wenn es nicht darauf ankommt, Differenzwirkungen mehrerer Flächen zu beobachten — mit einem einzigen Flügel zu thun, der an einem Faden aufgehängt ist und bei der Bestrahlung um einen gewissen Winkel abgelenkt wird, bis die Torsion des Fadens der wirkenden Kraft das Gleichgewicht hält. Einen solchen Apparat, der jedoch einfacher eingerichtet war, als die meisten Crookes'schen, stellte ich mir her, und mit diesem habe ich die unten näher beschriebenen Versuche ausgeführt.



Derselbe bestand aus einem 435 mm langen und 22 mm im Durchmesser betragenden Glasrohr r (s. Figur), das an einem Ende in eine Kugel k von 80 mm Durchmesser ausgeblasen war. Das andere Ende der Glasröhre hatte ein Schliffstück, in welches ein geschliffener Glasstöpsel g luftdicht einpasste. An einen kleinen aus dem Stöpsel hervorragenden Haken wurde ein sehr feiner 420 mm langer Glasfaden f angekittet, an dessen anderem Ende ein kleines, hinten versilbertes, sehr dünnes, mikroskopisches Deckgläschen d

als Spiegel befestigt war. Auf die Rückseite dieses Spiegelchens wurde das eine Ende des als Flügel dienenden rechteckigen Scheibchens s von 24 mm Länge und 16 mm Breite mit heissem Klebwachs aufgekittet, während auf der anderen Seite durch eine passend abgeschnittene Stecknadel n dem Scheibchen das Gleichgewicht gehalten wurde. Das Fähnchen wurde an dem Glasfaden langsam von oben in die Glasröhre hineingelassen und dann der schon vorher gefettete Stöpsel luftdicht eingesetzt, sodass der Spiegel in der Mitte der Glaskugel hing.

Die Glasröhre hatte noch zwei durch Glashähne verschliessbare seitliche Ansatzröhrchen r_1 und r_2 , um den Apparat mit der Luftpumpe und einem Gasometer verbinden zu können. Zur Herstellung des Vacuums in dem Apparate diente eine Geissler'sche Quecksilberluftpumpe, und die Auspumpung wurde immer soweit getrieben, bis das durch das Heben des Quecksilberniveaus ausgetriebene Luftvolumen trotz fortgesetzten Pumpens nicht mehr abnahm. Der schliesslich zurückbleibende Druck liess sich bei Gebrauch dieser Pumpe nicht bestimmen, da dieselbe nur ein gewöhnliches Quecksilbermanometer besass; in diesem stieg übrigens bei der Auspumpung das Quecksilber in dem offenen Schenkel sogar etwas höher, als es in dem geschlossenen stand, sodass die Luftverdünnung jedenfalls eine beträchtliche und, wie aus der Empfindlichkeit des Apparates zu schliessen, nicht weit von dem Drucke entfernt war, bei welchem die Beweglichkeit ihr Maximum erreicht. Auf eine genaue Kenntniss des Druckes kommt es übrigens bei unseren Experimenten gar nicht an.

Zu den Versuchen wurde das Instrument auf einem Stativ möglichst senkrecht befestigt, sodass das Fähnchen sich vollständig frei herumbewegen konnte. Die Ablesung seiner Stellung wurde dadurch ermöglicht, dass das Bild eines durch eine Petroleumlampe erleuchteten engen Spaltes mit Hülfe einer Linse auf das Spiegelchen concentrirt und von dort auf eine in Millimeter getheilte, ungefähr 1100 mm entfernte Scala zurückgeworfen wurde. Dabei empfiehlt es sich, um vor einer störenden Wirkung dieses Lichtes ganz

sicher zu sein, dasselbe erst durch eine Schicht von Wasser und Alaunlösung hindurchgehen zu lassen und so der auf den Apparat wirksamen Strahlen zu berauben.

Um das ganze vor Luftströmungen zu schützen, konnte es in einen mit Watte ausgefüllten Blechkasten gebracht werden, der nur zwei Oeffnungen besass, um den Lichtindex und die Strahlen der Wärmequelle auf den Spiegel, resp. den Flügel fallen zu lassen.

Dieser Apparat ermöglichte ein relativ bequemes und schnelles Wechseln der Radiometerflügel, wenn diese Manipulation auch subtil genug ist, und bei dem Hineinsenken und Herausnehmen des Apparates mehr als ein Glasfaden zerriss, da die Fahne mit dem Spiegel durch die enge Glasröhre nur mit der schmalen Seite hindurchgleiten konnte, so dass sich der Faden unmittelbar am Spiegel scharf umbiegen musste. Diesem Uebelstande wäre nur durch das Einsetzen des Apparates in eine gleichmässig breite cylindrische Röhre abzuhelpen gewesen, wobei aber der auszupumpende Raum zu gross, oder der Faden kurz, daher die Empfindlichkeit zu gering hätte werden müssen, und ausserdem die gewünschte Aehnlichkeit der dem Flügel benachbarten Glashülle mit der Kugel des Radiometers verloren gegangen wäre.

Bei den meisten Versuchen war der Glashahn einer der beiden seitlichen Ansatzröhren geschlossen, während die andere Röhre durch sehr kurze Kautschukverbindungen und ein langes federndes Glasrohr mit der Luftpumpe in Verbindung stand. Die Hähne und Schliffe wurden alle gut gefettet und dadurch bei genügender Sorgfalt erreicht, dass der Apparat mehrere Tage hindurch ohne merkliche Zunahme des Luftdruckes vollständig ausgepumpt gehalten werden konnte.

I. Wirkung der Glaswand.

Was zunächst die directe Wirkung der Glaswand des Radiometers betrifft, so sind mir darüber keine älteren Experimente bekannt. Allerdings sind von Crookes¹⁾ Ver-

1) Crookes, *Compt. rend.* 83. p. 1233. 1876. *Proc. of the London Roy. Soc.* 25. p. 308 und 309. 1876.

suche angestellt worden, um zu constatiren, welchen Einfluss eine grössere oder geringere Entfernung der beweglichen Flügel von der Glaswand auf die Geschwindigkeit der Rotation ausübt, aber nur um zu zeigen, dass die Bewegung auf einer Wechselwirkung zwischen den Flügeln und der Glashülle beruhe.

Zunächst liegt die Frage nahe: Ist die Glashülle eine zur Erzeugung der Radiometerbewegung an sich unerlässlich nöthige Bedingung, d. h. würde die Bewegung ganz aufhören oder qualitativ verschieden sein, wenn der bewegliche Theil des Apparates in einem unbegrenzten luftverdünnten Raume aufgehängt wäre? Crookes¹⁾ bejaht einmal diese Frage, indem er ausdrücklich betont, dass bei dem Radiometer im Gegensatz zum Otheoskop die Glashülle zur Bewegung nöthig sei, ohne jedoch hier, noch meines Wissens wo anders, seine Gründe dafür anzuführen.

Er ist hierzu wohl durch theoretische Erwägungen geführt worden, die er an einer anderen Stelle²⁾, wo er sich zu Stoney's Theorie bekennt, andeutet.

Eine directe Entscheidung dieser Frage durch ein einfaches Experiment ist natürlich nicht möglich, da wir uns einen unendlichen Raum von so hoher Luftverdünnung auch nicht einmal in roher Annäherung herstellen können. Daher ist die Entscheidung dieses Punktes nur auf Umwegen und wohl nicht ohne theoretische Erörterungen möglich, weshalb hier noch nicht der Ort ist, um darauf näher einzugehen.

Jedoch ist eine Vermuthung, die sich wohl zunächst über das Verhalten der Glaswand aufdrängt, sehr leicht zurückzuweisen. Eine sehr einfache Beobachtung zeigt nämlich, dass bei den gewöhnlichen Radiometern, die aus einseitig berussten dünnen Glimmerflügeln bestehen, eine Bestrahlung der berussten Seiten allein mit Sonnenlicht oder einer gewöhnlichen künstlichen Lichtquelle eine Rotation in demselben Sinne erzeugt, wie die Bestrahlung der hellen Seiten allein, so zwar, dass in beiden Fällen die berusste Fläche

1) Crookes, *Compt. rend.* **84.** p. 1081. 1877.

2) Crookes, *Proc. of the London Roy. Soc.* **25.** p. 308. 1876. *Nature* **15.** p. 224. 1877.

zurückweicht. Nun könnte man bei der Annahme, dass die Rotation durch die thatsächlich eintretende Temperaturdifferenz zwischen Glashülle und Flügel hervorgebracht wird, leicht glauben, dass die Temperatur der Glashülle zwischen den Temperaturen der hellen und der dunklen Fläche liegt, und daher auf beide einen entgegengesetzten Einfluss ausübt. Man hat jedoch ein Mittel in der Hand, um die Glashülle auf der ursprünglichen Temperatur zu erhalten, die der ganze Apparat vor der Bestrahlung hatte, wenn man in den Gang der Strahlen eine Schicht ebener Glasplatten von solcher Dicke einschaltet, dass in dieser alle im Glase überhaupt absorbirbaren Strahlen zurückgehalten werden, und mittelst dieser Methode überzeugt man sich leicht, dass auch dann noch eine genügend starke Lichtquelle dieselbe Wirkung — wenn auch in schwächerem Maasse — hervorbringt, wie ohne die dazwischen geschalteten Glasplatten. Ob übrigens alle in dem Glase absorbirbaren Strahlen auch wirklich von den Glasplatten absorbirt werden, ehe sie zu dem Apparate gelangen, kann man mit Leichtigkeit daraus erkennen, dass ein weiteres Zwischenschalten von Glasplatten zwischen Lichtquelle und Instrument ohne Einfluss auf die Bewegung bleibt. Dadurch ist also bewiesen, dass die obige Annahme nicht der wirklichen Ursache der entgegengesetzten Wirkung auf die helle und dunkle Seite der Flügel entspricht, und somit erhält die von Cooke¹⁾ ausgesprochene Ansicht eine Bestätigung, dass die durch den Glimmer hindurchgegangenen Strahlen, die im Russ absorbirt werden, eine genügende Erwärmung hervorbringen, um die Bewegung zu verursachen.

Wenn es nun auch, wie oben bemerkt, nicht möglich ist, experimentell die Frage zu entscheiden, ob die Glaswand principiell zur Erzeugung der Bewegung nöthig ist, so können wir uns doch über ihre thatsächliche Wirksamkeit einige Aufklärung verschaffen. Da nämlich alle auf die Flügel fallenden Strahlen zunächst die Glaswand passiren müssen, so ist es klar, dass dieselbe im allgemeinen einen Theil der Strahlung absorbiren und dadurch eine Temperaturerhöhung

1) Cooke, Sill. Journ. 14. p. 237. 1877.

erfahren wird. Vielleicht gelingt es nun, zu constatiren, welchen Einfluss diese Temperaturerhöhung der Glaswand allein haben würde, wenn die Flügel selbst ihre Anfangstemperatur während des ganzen Versuches behielten, oder wenigstens auf ihren beiden Seiten keine Temperaturunterschiede zeigten.

Um dies zu bewirken, wurde in dem oben beschriebenen Torsionsapparat ein möglichst dünnes Glimmerblättchen als Flügel benutzt, von dem anzunehmen war, dass es sehr wenig Strahlen überhaupt zu absorbiren fähig wäre, und dass bei seiner ausserordentlichen Dünne die beiden Seiten stets dieselbe Temperatur hätten. Wenn jetzt unser übrigens frei in der Luft ohne Blechkasten aufgehängter Apparat bestrahlt wurde, so musste die vordere, der Lichtquelle zugewandte, Seite der Glashülle mehr Strahlen absorbiren, als die abgewandte, während von dem Glimmerblättchen vorausgesetzt werden konnte, dass es auf beiden Seiten dieselbe Temperatur besitze. Die Lichtquelle wurde so aufgestellt, dass ihr Mittelpunkt in der auf der Mitte des Spiegelchens errichteten Normalen lag, sodass also der von ihr ausgehende Strahlenkegel die Glaskugel in derselben verticalen Ebene tangirte, in welcher der Glimmerflügel hing. Wenn also unsere Annahmen richtig sind, was später noch genauer untersucht werden soll, und wenn ferner angenommen wird, dass eine etwaige Absorption innerhalb der verdünnten Luft ohne Einfluss ist, welche Frage auch noch später discutirt werden wird, so muss eine etwaige Wirkung allein der Erwärmung der Glaswand zugeschrieben werden.

Zunächst wurden einige Versuche mit Sonnenlicht gemacht, das von dem Metallspiegel eines Duboscq'schen Heliostaten auf den Apparat reflectirt wurde. Dabei zeigte sich nicht die geringste Bewegung des Lichtindex.

Anders gestaltete sich jedoch die Sache bei Benutzung der hellen Flamme eines Bunsen'schen Brenners als Wärmequelle. Hier traten energische Ablenkungen auf, die sämmtlich positive waren, d. h. solche, bei denen die bestrahlte Seite zurückweicht, und zwar betrugen dieselben im Mittel etwa 65 mm.

Wir sehen also, dass hier eine Abstossung des Flügels durch die stärker erwärmte Seite der Glaswand stattfindet, wenn unsere obigen Annahmen richtig sind.

Nun wäre es aber doch möglich, dass wir bei dem dünnen Glimmerblättchen noch eine vordere und eine hintere Seite zu unterscheiden hätten, und dass die vordere Fläche einen grösseren Theil der Strahlen absorbire als die hintere, daher wärmer werde und infolge dessen zurückweiche.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde die Glashülle seitlich bestrahlt und dabei eine Hälfte derselben so beschattet, dass das Glimmerblättchen selbst im Schatten lag, und seine Ebene gerade die Trennungsebene von Licht und Schatten bildete. Wenn jetzt wieder eine Bewegung eintrat, so konnte dieselbe jedenfalls nicht von der directen Absorption durch das Glimmerblättchen herrühren, da dieses selbst ausserhalb des Lichtkegels sich befand.

Bei Benutzung von Sonnenlicht zeigte sich wieder keine Spur von Bewegung und somit war, wie aus der Wirkung der Gasflammen direct folgt, bewiesen, dass das dünne Glas von den Sonnenstrahlen nur verschwindend wenig absorbirt.

Die seitliche Bestrahlung mit einer Gasflamme dagegen bewirkte eine Ablenkung in demselben Sinne wie vorher, nämlich so, dass das Glimmerblättchen immer von der beleuchteten Seite des Glases zurückgestossen wurde.

Dabei ergab sich:

I. Bei seitlicher Bestrahlung von der Seite des Flügels aus (sodass der direct am Flügel gelegene Theil der Glaswand zuerst vom Lichte getroffen wurde):

Ruhelage des Lichtindex: Bei Beleuchtung

der vorderen Hälfte helle Gasflamme 468	der ganzen Kugel 500	der hinteren Hälfte 531
Ablenkung 32		31
<hr/>		
dunkle Gasflamme 447	500	552
Ablenkung 53		52

II. Bei seitlicher Bestrahlung von der vom Glimmerblatt abgelegenen Seite aus:

Ruhelage des Lichtindex: Bei Beleuchtung

der vorderen Hälfte helle Gasflamme 496	der ganzen Kugel 500	der hinteren Hälfte 504
Ablenkung 4		4
dunkle Gasflamme 493	500	507
Ablenkung 7		7

Diese Experimente zeigen also, dass in der That die erwärmte Glaswand eine rückstossende Kraft auf den Flügel ausübt, und es geht zugleich aus dem Unterschied der Wirkung bei der Bestrahlung von der dem Glimmerblättchen abgelegenen und der ihm zugelegenen Seite aus hervor, dass die dem Flügel zunächst gelegenen Theile des Glases fast allein die Wirkung ausüben. Diese Beobachtung wird noch durch folgendes Experiment bestärkt.

Es wurde, wie bei den ersten angeführten Versuchen, der Apparat von vorn mittelst eines hellen Bunsen'schen Brenners beleuchtet und sodann der grösste Theil des Lichtkegels so weit abgeschnitten, dass nur noch der äusserste, dem Glimmerflügel am meisten benachbarte Theil des Glases bestrahlt war, während sich der Flügel selbst im Schatten befand.

Dabei ergab sich als Ruhelage des Lichtindex:

mit voller Beleuchtung 465	ohne Beleuchtung 500	mit theilweiser Beleuchtung 471
Ablenkung 35		29

Also kommt fast die ganze Wirkung von dem unmittelbar dem Glimmerflügel gegenüberliegenden Theil der Glaswand her.

Nach den obigen Versuchen mit der seitlichen Bestrahlung kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Ablenkung wirklich von der Erwärmung der Glaswand herrührt. Aber es geht daraus noch nicht hervor, ob diese Wirkung eine directe Abstossung vermittelt der zwischen beiden Flächen befindlichen Lufttheilchen ist, oder eine secundäre, die dadurch hervorgebracht wird, dass die von der erwärmten Glaswand ausgestrahlte Wärme von der vorderen Fläche des

Glimmers stärker absorbirt wird, als von der hinteren. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich; denn sicher wird ein grosser Theil der dem Glase durch Absorption zugeführten Wärmemenge der kälteren Luft im Inneren des Apparats durch Leitung mitgetheilt, und von der dem Glase durch Strahlung entzogenen Wärmemenge kann nur der geringste Theil auf das Glimmerblättchen übergehen, da die Strahlung nach allen Richtungen des Raumes gleichmässig stattfindet. Daher ist die verhältnissmässig starke Wirkung wohl kaum dieser kleinen Wärmemenge zuzuschreiben und rührt jedenfalls zum grössten Theile von der durch Leitung dem Gase mitgetheilten Wärme her.

Ausserdem würde wohl der Glimmer auch von denjenigen Strahlen, die ihn von der Wärmequelle direct treffen, einen Theil absorbiren, der dieselbe Wirkung haben müsste, wie die von dem Glase ausgesandten Strahlen, sodass also bei der zuerst angewandten Bestrahlung von vorn beide Wirkungen sich addiren müssten, während bei der seitlichen Bestrahlung nur die Wirkung des Glases vorliegt.

Also müsste bei gleicher Entfernung derselben Wärmequelle von dem Glimmerblättchen die Ablenkung im ersten Falle stärker sein, als im zweiten. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie sich aus folgenden Beobachtungen ergibt:

Entfernung der hellen Gasflamme von der äussersten senkrechten Kante des Glimmerblättchens: 305 mm.

Ruhelage des Lichtindex:

I. Bei der Bestrahlung von vorn:

ohne Beleuchtung	mit Beleuchtung	Ablenkung
500	465	35

II. Bei seitlicher Bestrahlung:

mit ganzer Beleuchtung	bei Beleuchtung einer Hälfte	Ablenkung
500	447	53

Die Ablenkung im zweiten Falle ist also nicht nur nicht schwächer, sondern sogar bedeutend stärker, als im ersten, was wohl daher kommt, dass bei der Bestrahlung von vorn auch die der Rückseite des Glimmerblättchens gegenüberliegende Glaswand durch Absorption sich erwärmt und so der Wirkung der vorderen Hälfte des Glases entgegenarbeitet,

während bei der seitlichen Bestrahlung überhaupt nur die günstig wirkende Hälfte der Kugel erwärmt wird.

Ausser diesen Wahrscheinlichkeitsgründen bietet sich auch ein strenger experimenteller Beweis dafür dar, dass die rückstossende Wirkung der erwärmten Glaswand eine primäre und keine secundäre ist. Wenn sie nämlich von der Absorption der von der Glaswand ausgehenden Strahlen im Radiometerflügel herrührte, so würde ihre Grösse von der Absorptionsfähigkeit des Flügels, also von seiner Substanz abhängig sein.

Um diese Abhängigkeit zu prüfen, wurde der bei den früheren Versuchen benutzte durchsichtige Glimmerflügel auf einer Seite mit Russ geschwärzt und wieder in den Apparat eingeführt. Die Lichtquelle wurde seitlich von dem Apparate, wie bei den p. 8 u. 9 angegebenen Versuchen, in der Ebene des Flügels aufgestellt, sodass der vor dem Flügel gelegene Theil der Glaswand ebenso stark beleuchtet wurde, wie die hinter dem Flügel liegende Hälfte derselben.

Wenn die Wirkung also von der Substanz des Flügels abhinge, so müsste bei dieser Anordnung die Bestrahlung der einen Hälfte der Glaswand, während die andere Hälfte und der Flügel selbst beschattet sind, eine quantitativ andere Ablenkung hervorbringen, als die Bestrahlung der anderen Hälfte der Glaskugel. Besteht dagegen die Wirkung in einer directen Zurückstossung, so bleibt dieselbe offenbar unverändert, ob sie eine Russ- oder Glimmerfläche trifft, und dann müssen die durch die beiden Hälften der Glashülle hervorgebrachten Ablenkungen dieselbe Grösse haben. Das Experiment bestätigte die letztere Annahme. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass man sorgfältig alle anderen Einflüsse, besonders die von benachbarten Gegenständen und den Zimmerwänden reflectirten Strahlen von dem Apparate fernhalten muss, da derselbe in dieser Form sehr empfindlich ist, und die Anordnung des Versuches es unmöglich macht, ihn mit einer schützenden Hülle zu umgeben.

Da bei seitlicher Bestrahlung der ganzen Glashülle selbstverständlich eine directe Erwärmung des Russes nicht zu vermeiden ist, so sind in der folgenden Tabelle die Ab-

lenkungen von der bei vollständiger Beschattung des ganzen Apparats eingenommenen Ruhelage an gerechnet.

Die mit der nöthigen Vorsicht ausgeführten Experimente ergaben folgendes Resultat:

Ruhelage des Lichtindex bei Beschattung

der Ruessseite des Glases	der ganzen Glashülle	der Glimmerseite des Glases
helle Gasflamme 545	500	455
Ablenkung 45		45
helle Gasflamme 576	500	425
Ablenkung 76		75
dunkle Gasflamme 555	500	445
Ablenkung 55		55
dunkle Gasflamme 570	500	480
Ablenkung 70		70

Dass diese Wirkung in der That nur von der Glaswand herrührt, erkennt man daraus, dass schon eine zwischen Lichtquelle und Apparat gebrachte ebene Glasplatte von 8 mm Dicke genügt, um jede Ablenkung vollständig aufzuheben.

Da die Ablenkung des durchsichtigen Glimmerflügels bei der Bestrahlung von vorn von dem Ueberschusse der in der vorderen Hälfte der Glaswand absorbirten Wärmemenge über die in der hinteren Hälfte absorbirte herrührt, so wird es möglich sein, die Bewegung dadurch umzukehren, dass wir die Glaswand so einrichten, dass ihre hintere Hälfte mehr Wärme absorbirt, als die vordere. Dies können wir dadurch erreichen, dass wir die hintere Hälfte der Glaskugel äusserlich mit Lampenruss schwärzen. Dabei zeigte sich jedoch unter Bestrahlung durch einen hellen Bunsen'schen Brenner zunächst noch keine Umkehr, sondern nur eine Schwächung der Ablenkung, und erst durch Einschalten von Glas in den Gang der Strahlen konnte eine Umkehr der Bewegung erreicht werden. Bei voller Bestrahlung war also die Erwärmung der blanken Glashälfte stärker, als die

der beruhten, und erst, wenn man die im Glase am stärksten absorbirbaren Strahlen entfernte, bevor sie die Glaskugel trafen, gewann die Absorption im Russe das Uebergewicht.

Dabei war die Ruhelage des Lichtindex:

ohne Beleuchtung	mit voller Beleuchtung	mit Licht, das durch eine 15 mm dicke Glosschicht gegangen war
500	489	554
Ablenkung 11		54

Anders war es bei Sonnenlicht, welches hier ohne zwischengeschaltetes Glas die höchste Wirkung hatte und eine Ablenkung von 50 mm hervorbrachte; ein neuer Beweis, wie wenig von der Sonnenstrahlung im Glase absorbiert wird.

Durch die bisher angeführten Versuche ist der Beweis erbracht, dass die erwärmte Glaswand auf eine ihr gegenüber beweglich aufgehängte Fläche eine rückstossende Kraft ausübt, die von der Substanz der Fläche unabhängig ist, oder anders ausgedrückt, dass von der erwärmten Glaswand ein Druck ausgeht, der mit der Temperatur des Glases zunimmt.

Von früheren Beobachtern ist in zahlreichen ähnlichen Versuchen constatirt worden, dass eine beliebige erwärmte Fläche einen ihr gegenüber im luftverdünnten Raume aufgehängten leichten Körper zurückzustossen strebt.

Da jetzt also der Nachweis geführt ist, dass diese Zurückstossung eine directe und nicht eine durch Absorption der von dem erwärmten Körper ausgestrahlten Wärme erzeugte ist, so können wir den obigen Satz in folgender erweiterter Form aussprechen:

Von einer warmen Fläche geht im luftverdünnten Raume ein Druck aus, der mit der Temperatur der Fläche zunimmt.

Wir haben (p. 7) die Annahme gemacht, dass bei unseren Versuchen eine Absorption von Wärme innerhalb der das Radiometer selbst füllenden verdünnten Luft ohne Einfluss auf die Bewegung sei; da nämlich bei der seitlichen Bestrahlung ausser der Glaswand auch diese Luft beleuchtet wird, so wäre es immer noch möglich, die erzeugte Bewegung

auf eine durch Absorption hervorbrachte Temperaturerhöhung des Luftresiduums zurückzuführen. Dies ist jedoch unrichtig, wie wir im Folgenden nachweisen wollen.

II. Wirkung des Gasresiduums.

Zunächst ist vor auszuschicken, dass nach allen auf der kinetischen Gastheorie beruhenden Radiometertheorien eine jede einseitige Wärmezufuhr zu dem Gase eine Bewegung des Flügels verursachen müsste, also auch eine durch Absorption in der verdünnten Luft hervorbrachte locale Temperaturerhöhung. Jedoch ist es bei dem hohen Grade der Verdünnung, in welchem sich die Luft im Radiometer befindet, überhaupt schon an sich sehr unwahrscheinlich, dass sie eine irgendwie beträchtliche Wärmemenge zu absorbiren im Stande sei, zumal da die Strahlen der Wärmequelle, schon bevor sie den Apparat erreichen, eine so grosse Schicht atmosphärischer Luft durchlaufen müssen, dass sie wohl von allen durch die Luft absorbirbaren Strahlen vollständig befreit sind, ehe sie das Radiometer treffen.

Es wurden einige diesbezügliche Versuche mit Sonnen- und Gaslicht von mir ausgeführt, indem ich dicht vor dem durchsichtigen Glimmerscheibchen meines, ebenso wie bei den oben beschriebenen Versuchen eingerichteten Apparates in der verdünnten Luft einen Focus entwarf. Um den Einfluss der dabei auftretenden Erwärmung der Glaswand zu vermeiden, liess ich das Licht von oben schräg in den Apparat hineinfallen, sodass die Glaswand an einer schräg über dem Glimmerblättchen in grosser Entfernung von demselben befindlichen Stelle von dem Lichte getroffen wurde. Dabei entstand auch nicht die geringste wahrnehmbare Ablenkung des Flügelchens. Hierdurch war also bewiesen, dass bei unseren obigen Experimenten eine Absorption von Wärme in der verdünnten Luft ohne jeden Einfluss war.

Um jedoch die theoretisch wichtige Annahme, dass eine Wärmeabsorption im Gase Bewegung des Flügelchens hervorrufen könnte, experimentell zu beweisen, füllte ich meinen Apparat statt mit atmosphärischer Luft mit Leuchtgas, indem ich das zweite seitliche Ansatzrohr desselben mit einem

Trockenapparat verband, der seinerseits wieder mit der Gasleitung des Hauses in Verbindung stand. Nachdem ich durch fünfmaliges Füllen und Auspumpen des Apparates die Sicherheit gewonnen hatte, wirklich verdünntes Leuchtgas in demselben zu besitzen, wiederholte ich die mit atmosphärischer Luft angestellten Absorptionsversuche, jedoch mit demselben negativen Erfolge. Es scheint also, dass die Absorption bei diesen hohen Verdünnungen des Gases verschwindend klein wird. Im übrigen zeigte der mit Leuchtgas gefüllte Apparat dieselben Erscheinungen wie bei Anwendung von atmosphärischer Luft.

III. Wirkung der Flügel.

Bei weitem den grössten Einfluss auf die Bewegungsweise der radiometrischen Apparate hat die Beschaffenheit der Radiometerflügel selbst. Dabei ist zunächst klar, dass durch die Flügel eine Bewegung nur dann hervorgebracht werden kann, wenn ihre beiden Seiten bei der Bestrahlung verschieden wirken, da sich eine gleiche Wirkung beider Seiten aufheben müsste. Diese verschiedene Wirkung setzt eine Verschiedenheit in der Beschaffenheit beider Seiten voraus, die entweder darin liegen kann, dass sie aus verschiedenen Stoffen bestehen, oder aber, dass sie verschiedene Formen haben, oder drittens, dass sie aus demselben Stoffe sind, aber verschiedene Temperaturen besitzen.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist es bei der grossen Complicirtheit der mitwirkenden Eigenschaften der Körper nicht wohl möglich, genau den Einfluss anzugeben, den eine jede Eigenschaft der als Flügel benutzten Substanzen ausübt:

Zunächst sind die überhaupt zur Geltung kommenden Kräfte sehr gering; daher wird es nöthig sein, möglichst leichte Körper anzuwenden, wie Mark, Glimmer oder sehr dünne Metallflächen.

Da ferner die Bewegung durch Bestrahlung hervorgebracht wird, so ist es klar, dass die lebendige Kraft der Bewegung den Strahlen entnommen ist. Dies ist jedoch nur durch Absorption möglich, da schon die einfachsten Versuche zeigen, dass eine directe Uebertragung der lebendigen

Kraft der Strahlen an die Flügel nicht die Ursache der Bewegung sein kann. Daher wird die Wirkung desto stärker sein, je mehr von den Strahlen in dem Flügel absorbiert werden, und je mehr der an der einen Fläche absorbierte Theil der Strahlung den an der anderen Seite absorbirten übertrifft. Dieser Ueberlegung entsprechen auch die Beobachtungen¹⁾, welche zeigen, dass die Wirkung am stärksten ist, wenn feine Glimmerblättchen, die fast gar keine Strahlen absorbiren, auf einer Seite mit dem auch für Wärme schwärzesten aller bekannten Körper, mit Lampenruss bedeckt sind. Weniger günstig sind einseitig mit Lampenruss geschwärzte metallische Platten, da die Metallradiometer bei Bestrahlung durch dunkle Wärmequellen mit der berussten Seite voran sich bewegen, also umgekehrt wie im Licht.²⁾ Daraus ist zu schliessen, dass die Metalle für Wärmestrahlen von sehr grosser Wellenlänge sogar noch undurchdringlicher sind, als der Russ, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt, dass Russ in dünnen Lagen roth durchsichtig ist. Nach Tyndall³⁾ liess eine mit Russ überzogene Steinsalzplatte, durch welche von der blendendsten Gasflamme kein Schimmer hindurchzudringen vermochte, 38 Proc. der von einem Gefäss mit kochendem Wasser ausgehenden Strahlen durch.

Ausser der Absorption ist die innere Wärmeleitungsfähigkeit der zu Radiometerflügeln benutzten Substanzen von hervorragender Wichtigkeit, da dieselbe die Temperaturdifferenz der beiden Seiten aufzuheben und somit die wichtigste Bewegungsursache zu verringern strebt. Directe methodische Versuche sind, soviel ich weiss, über diesen Gegenstand noch nicht gemacht worden, wenn man auch häufig Verschiedenheiten in der Wirkung von Metall- und Glimmer-radiometern auf den Unterschied der Leitungsfähigkeit beider Stoffe zurückgeführt hat. Diesen Gegenstand näher zu behandeln, bot sich der einfache Weg, in meinem oben beschriebenen Apparate eine Reihe gleichartiger Versuche

1) Crookes, Phil. Trans. (1) 169. p. 259 u. 260. 1878.

2) Crookes, Compt. rend. 83. p. 1289. Proc. of the London Roy. Soc. 25. p. 312. Nature 15. p. 226. 1877.

3) Tyndall, Die Wärme etc. 3. Aufl. der deutschen Uebersetzung p. 407.

mit Glimmer und mit einem Metall anzustellen. Zunächst wurde dasselbe Glimmerblättchen, das zu den Versuchen über die Einwirkung der Glaswand gedient hatte, auf einer Seite über einer Terpentinölflamme berusst und dann wieder in der alten Weise in den Apparat eingeführt, worauf dieser vollständig ausgepumpt wurde. Bei Bestrahlung der hellen Seite mit Sonnenlicht wurde diese so heftig dem Lichte entgegengetrieben, dass der Lichtindex vollständig ausserhalb der Scala fiel, und ein Ablesen nicht mehr möglich war.

Jedenfalls wirkte dabei der durch Absorption der durch den Glimmer hindurchgegangenen Strahlen erwärmte Russ ebenso, als ob er direct erwärmt worden wäre.

Bei Bestrahlung durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners jedoch zeigte sich eine eigenthümliche Erscheinung. Im ersten Augenblicke der Bestrahlung nämlich trat ein energischer negativer Ausschlag ein, indem sich die bestrahlte helle Seite der Lichtquelle zu bewegte; dann erfolgte ein kurzes Hin- und Herschwanken und darauf ein ganz allmähliches Uebergehen des Blättchens in eine feste Ruhelage, welche einer positiven Ablenkung, also mit zurückweichender bestrahlter Glimmerseite, entsprach. Wurde die Bestrahlung darauf durch einen zwischengesetzten, undurchsichtigen Schirm plötzlich unterbrochen, so wiederholte sich dasselbe Spiel in entgegengesetztem Sinne. Zunächst erlitt der Flügel eine energische und plötzliche Ablenkung mit vorangehender berusster Seite, pendelte dann einige Secunden hin und her, und kehrte darauf ganz allmählich in seine ursprüngliche Ruhelage zurück.

Die entsprechenden Stellungen des Lichtindex waren folgende:

Bei heller Gasflamme.

	L.	A.	L.	A.	L.	A.
I	500		500		500	
II	585	85	587	87	642	142
III	462	38	462	38	485	15
IV	376	86	376	86	344	141
V	500		500		500	

Bei dunkler Gasflamme.

	L.	A.	L.	A.
I	500		500	
II	549	49	549	49
III	441	59	445	55
IV	390	51	397	48
V	500		500	

Dabei bedeuten die in den L. überschriebenen Verticalreihen stehenden Zahlen in der Horizontalreihe:

I. Die Ruhelage des Lichtindex, wenn der Apparat durch einen Schirm beschattet ist;

II. den äussersten Ausschlag des Index im Momente der Entfernung des Schirmes;

III. die Ruhelage des Index bei voller Bestrahlung;

IV. den äussersten Ausschlag im Momente der Beschattung;

V. die Ruhelage in der Beschattung.

Die in der Columnne A. stehenden Zahlen geben die Ablenkungen von der nächst vorhergehenden Ruhelage an, welche den links neben ihnen stehenden Ziffern entsprechen.

Da die hier vorkommenden Ablenkungen nicht sehr gross und ziemlich von derselben Ordnung sind, wie die früher durch die Absorption des Glases erzeugten, so lag es nahe, dass diese Absorption einen störenden Einfluss ausüben könnte, der die eigentliche, von den Flügeln hervorgebrachte Bewegung zu verschleiern geeignet wäre. Deshalb wurde bei einer zweiten Versuchsreihe das Licht, bevor es zu dem Apparat gelangte, durch drei dicke Glasplatten von den im Glase absorbirbaren Strahlen gereinigt. Dabei ergaben sich folgende Resultate, bei denen die vorkommenden Bezeichnungen dieselbe Bedeutung haben wie vorher:

Helle Gasflamme.						Dunkle Gasflamme.		
	L.	A.	L.	A.	L.	A.	L.	A.
I	500		500		500		I	500
II	587	87	585	85	584	84	II	519
III	477	23	482	18	483	17	III	479
IV	386	91	394	88	398	85	IV	459
V	500		500		500		V	500

Es zeigte sich also, dass, wie vorauszusehen war, durch die Filtrirung des Lichtes in den Glasplatten eine Stärkung des ersten, der Wirkung der Glaswand des Apparates entgegengesetzten Ausschlages im Verhältniss zur endgültigen Ablenkung hervorgebracht wurde.

Bemerkenswerth ist ferner die bei allen Beobachtungen fast absolute Uebereinstimmung in der Grösse des ersten Ausschlages bei plötzlichem Beginn und bei plötzlichem Aufhören der Bestrahlung.

Was die Erklärung dieser Erscheinungen betrifft, so kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass hier zwei verschiedene, einander entgegengesetzte Bewegungsursachen sich gegenüberstehen, von denen die erste plötzlich, die zweite allmählich eintritt.

Die erste, plötzlich wirkende Ursache ist jedenfalls die Absorption in dem Lampenruss, die zweite, allmählich eintretende, die Erwärmung der vorderen Glimmerfläche durch Leitung. Hier ist allerdings der eigenthümliche Fall eingetreten, dass uns diejenige Substanz, die wir als einen schlechten Wärmeleiter gewählt hatten, um bei ihr den Einfluss der Leitung möglichst auszuschliessen, gerade diesen Einfluss der Wärmeleitung ganz besonders deutlich zeigt.

Zugleich jedoch gestattet uns diese Anordnung des Experiments, die Wirkungen der Absorption und der Wärmeleitung vollständig voneinander zu trennen, weil infolge der verhältnissmässig geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Glimmers eine beträchtliche Zeit verstreicht, bis die Wirkung dieser Leitung eintritt. Der Vorgang selbst ist zweifellos folgender: die von der Wärmequelle kommenden Strahlen gehen grösstentheils unabsorbirt durch das dünne Glimmerblättchen hindurch und werden in der Russschicht stark absorbirt. Dabei haben wir in der dünnen Russschicht zwei Seiten zu unterscheiden, die vordere, der Wärmequelle zugelegene, und die hintere, der Wärmequelle abgelegene. Die vordere absorbirt stärker als die hintere und erwärmt sich infolge dessen auch mehr als jene. Da nun die Wärmeleitungsfähigkeit des Russes, wie schon Rumford¹⁾ experimentell gezeigt und H. Weber²⁾ aus seinen Versuchen über das Wärmeleitungsvermögen von Eisen und Neusilber geschlossen hat, eine ausserordentlich geringe ist, — nach

1) Rumford, Phil. Trans. p. 42. 1792. Siehe auch Tyndall: Die Wärme etc. 3. Auflage der deutschen Uebersetzung p. 276.

2) Weber, Pogg. Ann. 146. p. 282. 1872.

Rumford fast genau so gross, wie die von Schafwolle — so leitet sich die Wärme der vorderen Russschicht viel weniger durch den Russ, als durch den Glimmer fort, sodass nach einiger Zeit die vordere Fläche des Glimmers wärmer wird, als die hintere des Russes. Während diese Hinterseite des Russes sich zu Anfang durch Absorption plötzlich erwärmt, und daher die erste plötzliche Ablenkung des Flügels hervorbringt, verursacht die dem Glimmer durch Leitung zugeführte Wärme eine ganz allmähliche Temperatursteigerung und infolge dessen nur eine ganz allmähliche Ablenkung des Radiometerflügels. Wird nun, nachdem der Apparat unter der Einwirkung der Bestrahlung eine feste Ruhelage eingenommen hat, wobei also die durch den Ueberschuss der Temperatur der Vorder- über die Rückseite erzeugte Drehkraft im Gleichgewicht gehalten wird durch die Torsion des Glasfadens, plötzlich die Bestrahlung unterbrochen, so verliert die Rückseite des Russes plötzlich die ihr durch Absorption in jedem Augenblicke der Bestrahlung zugeführte Wärmemenge, während die der Glimmerfläche durch Leitung mitgetheilte Wärme ebenso langsam abnimmt, wie sie im Anfange zugenommen hat. Daher ist im ersten Augenblicke der Beschattung die Temperaturdifferenz beider Flächen um dieselbe Grösse, wenn auch im umgekehrten Sinne, vermehrt, wie im ersten Augenblicke der Bestrahlung, und diese Zunahme der Temperaturdifferenz erzeugt eine ebenso starke und plötzliche Ablenkung des Flügels wie im ersten Falle, nur im entgegengesetzten Sinne. Wenn dann durch das plötzliche Erkalten der vorderen Russschicht eine allmähliche Temperaturabnahme an der vorderen Glimmerfläche stattfindet, so hört die Differenz beider Seiten allmählich auf, und der Flügel kehrt langsam in seine ursprüngliche Ruhelage zurück.

Dass übrigens dieser so prägnante Effect der Wärmeleitung bei den gewöhnlichen Glimmerradiometern nicht zu Tage tritt, ist ein deutlicher Beweis, wie unbrauchbar diese Apparate sind, wenn es sich darum handelt, die Ursachen ihrer Bewegung zu ergründen. Wird nämlich ein solches Radiometer einseitig so bestrahlt, das immer die hellen

Flächen der Flügel beleuchtet, die dunkeln im Schatten sind, so genügt jedesmal der erste, durch die Absorption der Rückseite des Russes hervorgebrachte Ausschlag, um die betreffenden bestrahlten Flügel vollständig aus dem Bereiche der Strahlung herauszubringen und einen neuen Flügel in denselben zu führen, der seinerseits durch den ersten Ausschlag die Drehung des Radiometerkreuzes in demselben Sinne fortsetzt, sodass eine constante Rotation mit vorangehendem Glimmer eintritt, und die Wirkung der Wärmeleitung vollständig verschwindet.

Obgleich also schon bei den Versuchen mit dem berussten Glimmerflügel eine Wirkung der Wärmeleitung unzweideutig hervorgetreten war, so wurden dennoch die entsprechenden Experimente mit einer sehr gut leitenden Substanz vorgenommen, um zu sehen, ob durch die gute Leitungsfähigkeit des Flügels die Erscheinungen wesentlich beeinflusst werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Flügel aus sehr dünner Kupferfolie, sogenanntem Rauschgold, also einem vorzüglichen Wärmeleiter, hergestellt und in den Apparat eingeführt. Zunächst wurden einige Versuche angestellt mit dem auf beiden Seiten blanken, unberussten Flügel, welche den früher mitgetheilten Beobachtungen mit dem durchsichtigen Glimmerflügel entsprachen.

Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht zeigte sich hier, im Gegensatz zum Glimmer, eine positive Ablenkung mit zurückweichender bestrahlter Seite. Diese Erscheinung beweist deutlich, dass trotz der guten Leitungsfähigkeit und der geringen Dicke des Flügels die Absorption eine dauernde Temperaturdifferenz zwischen der Vorder- und der Rückseite hervorbrachte. Dass eine etwaige Verschiedenheit in der Gestalt der beiden Seiten nicht die Ursache der Ablenkung war, konnte man daraus ersehen, dass eine Bestrahlung der anderen Seite des Flügels auch einen Ausschlag in der entgegengesetzten Richtung zur Folge hatte. Die Grösse dieses Ausschlages betrug etwa 50 Scalentheile.

Eine einseitige seitliche Bestrahlung der Glaswand durch Sonnenlicht brachte, wie vorauszusehen war, ebenso wenig eine Ablenkung hervor, wie bei dem Glimmerblättchen.

Wenn eine helle Gasflamme als Wärmequelle benutzt wurde, zeigte sich eine etwas schwächere Ablenkung als bei Sonnenlicht, die ausserdem auch einen ganz anderen Charakter hatte. Während nämlich die Sonne einen plötzlichen Ausschlag hervorbrachte, geschah hier die Ablenkung ganz allmählich und liess schon dadurch erkennen, dass ihre Ursache eine ganz andere war. In der That scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass im Rauschgold durch die Absorption der von der Gasflamme ausgehenden Strahlen nur eine sehr geringe Temperaturdifferenz entsteht, und dass der grösste Theil der Ablenkung durch die Absorption in der Glaswand hervorgebracht wird. Dafür spricht die Thatsache, dass bei gleicher Entfernung der Wärmequelle die Ablenkung bei seitlicher Bestrahlung einer Hälfte der Glaswand und bei voller Bestrahlung des Apparats von vorn fast genau dieselbe war.

Es ergab sich nämlich, wenn die Gasflamme von dem Flügel um 305 mm entfernt war, im Mittel eine Ablenkung des Lichtindex:

bei seitlicher Bestrahlung um 23,5 mm

„ Bestrahlung von vorn „ 23,0 „ .

Die durch directe Absorption im Rauschgold hervorbrachte Kraft scheint also fast genau ebenso gross zu sein, wie die durch die Erwärmung des hinteren Theiles der Glaswand erzeugte.

Ebenso wie bei dem Glimmerflügel gelang es auch hier, durch äusserliche Berührung der hinteren Hälfte der Glaswand den Sinn der Ablenkung umzukehren, bei Sonnenlicht direct, bei der Gasflamme durch Anwendung von Glasplatten. Darauf wurde das Rauschgoldblättchen über einer Terpen- tinölflamme auf einer Seite berusst und wieder in den Apparat eingeführt.

Die Bestrahlung der blanken Seite mit Sonnenlicht ergab einen sehr starken positiven Ausschlag, wobei die blanke Seite so weit zurückwich, bis die Russeite anfang in den Bereich der Strahlung zu kommen, worauf ein heftiges Hin- und Herschwanken erfolgte.

Wurde die blanke Seite des Flügels durch die Flamme

eines Bunsen'schen Brenners bestrahlt, so zeigte sich wieder ein positiver Ausschlag, welcher je nach der Entfernung und Grösse der Flamme zwischen 100 und 200 Scalentheilen variierte.

Bei Bestrahlung der berussten Seite verhielten sich, wie vorauszusehen war, das Glimmer- und das Rauschgoldblättchen ganz analog, indem beide eine sehr starke positive Ablenkung erfuhren.

Ausser durch eine Verschiedenheit der Substanz und Temperatur der beiden Flächen eines Radiometerflügels kann die Bewegung auch hervorgebracht werden durch einen Unterschied der Form und endlich durch eine Verschiedenheit der Stellung gegen die Glaswand. Mit gekrümmten Radiometerflügeln sind sehr viele Versuche angestellt worden, besonders von Crookes¹⁾ und Zöllner²⁾, die jedoch nicht vollständig mit einander übereinstimmen. Jedoch geht aus allen diesen Experimenten mit Sicherheit hervor, dass die convexe Fläche der geschwärzten Seite bei gewöhnlichen Radiometern, die concave Seite der hellen entspricht. Sehr eigenthümlich sind die Resultate, die Crookes mit einseitig und zweiseitig berussten gekrümmten Aluminiumflügeln gefunden hat, da dabei immer, wenn überhaupt eine Bewegung erzeugt wurde, bei Benutzung einer leuchtenden Wärmequelle die concave Seite voranging, selbst wenn beide Seiten berusst waren, und die concave Fläche allein bestrahlt wurde. Die von Crookes zur Erklärung dieser Erscheinung angenommene, durch die gute Wärmeleitung des Aluminiums hervorgebrachte, vollständige Temperaturgleichheit beider Seiten scheint mir nach den oben mitgetheilten Versuchen über den Einfluss der Wärmeleitung sehr unwahrscheinlich zu sein. Uebrigens hat Crookes auf Vorschlag von Stokes einen Versuch mit einem Radiometer mit eigenthümlich gekrümmten Flügeln ausgeführt, der es sehr wahrscheinlich macht, dass die Rotation nicht eine Folge der Formver-

1) Crookes, Proc. of the London Roy. Soc. 25. p. 312—314. Compt. rend. 83, p. 1289—1291. 1876. Nature 19. p. 88. 1878. Phil. Trans. 169. (1) p. 294—302. 1878.

2) Zöllner, Pogg. Ann. 160. p. 160, 164 u. 165. 1877.

schiedenheit beider Seiten an sich ist, sondern vielmehr von ihrer verschiedenen Stellung zur Glaswand herrührt. Der Einfluss der Stellung der Flügel gegen die Glaswand zeigt sich im wesentlichen bei den Radiometern mit durchsichtigen schräg gestellten Flügeln, und dabei ergibt sich, dass die der Glaswand am nächsten gegenüberstehende Seite am stärksten zurückgestossen wird. Auf diese Ursache ist wohl auch die von Crookes¹⁾ bemerkte Erscheinung zurückzuführen, dass ein Radiometerkreuz in einem kleineren Gefässe stärker rotirt als in einem grösseren.

Gesetze der Radiometerbewegung.

Die Resultate der von den verschiedenen Beobachtern mit den radiometrischen Apparaten ausgeführten Versuche lassen sich nicht ohne weiteres zu allgemeinen Sätzen zusammenstellen, aus denen es möglich wäre, den Verlauf einer jeden Erscheinung mit Sicherheit vorauszusagen. Denn erstens sind bei den meisten Versuchen so verschiedene Einflüsse thätig, dass es selbst bei genauer Kenntniss der Gesetze, welche jeden einzelnen beherrschen, schwer wäre, das Resultat ihres Zusammenwirkens zu berechnen, ausserdem aber sind wir noch weit davon entfernt, im einzelnen Falle die in Betracht kommenden Eigenschaften der verschiedenen Theile des Apparates — wie Absorptionsfähigkeit für die gerade angewandte Art der Bestrahlung, Emissionsvermögen, innere und äussere Leitungsfähigkeit, spec. Wärme etc. — zahlenmässig angeben zu können, und noch viel weniger kennen wir die Gesetze, nach welchen sich die Wirkung dieser verschiedenen Eigenschaften im Apparate selbst regelt.

Um dennoch die Gesetze der Radiometerbewegung in möglichst einfache Sätze zusammenzufassen, wollen wir uns zunächst die experimentellen Bedingungen vergegenwärtigen, von denen das Eintreten der Bewegung abhängig ist. Die erste Bedingung, welche den Apparat — Radiometer, Otheoskop oder Torsionsapparat — erst zu dem macht, was wir einen „radiometrischen Apparat“ nennen, ist die, dass das

1) Crookes, *Compt. rend.* 83. p. 1233. 1876. *Proc. of the London Roy. Soc.* 25. p. 308 u. 309. 1876.

in dem Instrumente eingeschlossene Gas bis unter den neutralen Punkt verdünnt ist. Dann ergibt sich als allgemeinsten Satz folgender:

Auf die beweglichen Theile eines radiometrischen Apparates wirken Kräfte ein, sobald innerhalb desselben das Temperaturgleichgewicht gestört ist.

Eine nähere Angabe, wie und in welcher Richtung diese Kräfte wirken, wovon ihre Grösse abhängt u. s. w., lässt sich vor der Hand nicht machen, sondern man muss rein empirisch die Versuche zu grösseren Classen vereinigen und kann so folgende Regeln geben:

- 1) Ein bestrahlter ebener Radiometerflügel sucht mit der wärmeren Seite zurückzuweichen.
- 2) Ein erwärmter gekrümmter Radiometerflügel sucht mit der convexen Seite zurückzuweichen.
- 3) Ein einer erwärmten Fläche gegenüber aufgehängter Radiometerflügel sucht von dieser zurückzuweichen.

Mit diesen Sätzen ist jedoch wenig gewonnen, wenn wir sie nicht unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringen können, der uns den Vorgang verständlich macht und uns zeigt, worauf es dabei eigentlich ankommt.

Zu einem solchen allgemeinen Gesichtspunkt werden wir gelangen, wenn wir uns überlegen, welcher Vorgang bei den radiometrischen Erscheinungen eigentlich derjenige ist, bei welchem die Kraft einsetzt. Die Bewegung entsteht durch die Bestrahlung des Apparates; die Kraft der Bewegung muss also der Kraft der Strahlung entnommen sein.

Untersucht man nun die durch die Bestrahlung in dem Apparate successive hervorgebrachten Veränderungen, so gelangt man sehr leicht zu der Erkenntniss, dass die Bewegung der Flügel nur durch einen Wärmeübergang vom Flügel an das Gas, oder umgekehrt, hervorgebracht werden kann, und in der That haben sich alle Radiometertheorien, die auf einer anderen Grundlage beruhen, sehr bald als unbrauchbar erwiesen.

Betrachten wir die Radiometerbewegung unter diesem

Gesichtspunkte, so wird der erste¹⁾ ausgesprochene Satz die Form annehmen:

Ein bestrahlter ebener Radiometerflügel sucht mit derjenigen Seite zurückzuweichen, welche die grösste Wärmemenge an das Gas abgibt.

Da es misslich ist, bei solchen Sätzen auf die Form der mitwirkenden Körper Rücksicht zu nehmen, wollen wir lieber auf die Flächenelemente zurückgehen und sagen:

Ein Flächenelement, welches Wärme an die verdünnte Luft überleitet, sucht zurückzuweichen mit einer Kraft, die mit der Intensität des Wärmestromes wächst.

Wir sind sogar im Stande, anzugeben, nach welchem Gesetze die Kraft mit der Quantität der abgegebenen Wärme zunimmt. Crookes²⁾ hat nämlich mit Hülfe eines sehr empfindlichen Torsionsapparates, in welchem ein berusster Markbalken als bestrahltes Object diente, nachgewiesen, dass, wenn der Apparat möglichst vor Ausstrahlung nach aussen geschützt war, die Ablenkungen im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der Entfernung der Lichtquelle von dem Balken zunahmen. Da nun die zur Torsion des Fadens nöthige Kraft dem Torsionswinkel proportional ist, so wuchs die von der Strahlung hervorgebrachte Kraft ebenfalls in jenem Verhältnisse. Ganz ebenso wächst aber auch die Intensität der auf jedes Flächenelement des Markbalkens fallenden Strahlung, wenn wir die Dimensionen desselben gegen seine Entfernung von der Lichtquelle vernachlässigen dürfen. Daher nimmt die von jedem Element der Russoberfläche absorbirte Wärmemenge, und somit die Temperaturerhöhung eines jeden Elements in demselben Maasse zu. Nun ist die von einem Flächenelement im Zeitelement an die umgebende Luft abgegebene Wärmemenge proportional der Temperaturdifferenz zwischen Russ und Luft, also ist die Zunahme des Wärmestromes proportional der Temperaturzunahme des Russes, d. h. umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung von der Lichtquelle. In demselben Verhältnisse nimmt aber,

1) vgl. p. 25.

2) Crookes, Phil. Trans. 46. (2) 1876.

wie wir oben gezeigt haben, die auf den ganzen Markbalken, mithin auch die auf jedes Oberflächenelement desselben wirkende Kraft zu. Da diese Kraft nun versthwindet, wenn die übergeführte Wärmemenge Null ist, so ist sie proportional der von dem Elemente in der Zeiteinheit abgegebenen Wärmemenge.

Wir können also den Satz aussprechen:

Ein Flächenelement, welches Wärme an die verdünnte Luft überleitet, sucht zurückzuweichen mit einer Kraft, die der Intensität des Wärmestroms proportional ist.

Hier drängt sich sofort die Frage auf, ob nicht eine ähnliche Kraft an einem Flächenelement auftreten wird, welches Wärme an das Gas nicht überleitet, sondern von diesem empfängt. Auf diese Frage antwortet der p. 25 unter 3) aufgestellte Satz, wenn wir ihn unter dem Gesichtspunkte der Wärmeleitung betrachten, den wir allgemein für die Radiometerbewegung gewonnen haben.

Denn die Wärme, welche von der ersten erwärmten Fläche an das Gas abgegeben wird, tritt an der Oberfläche des Radiometerflügels einfach wieder aus dem Gase heraus, und, indem sie an den Flügel übergeht, ertheilt sie ihm eine zurückweichende Bewegung. Nach der Analogie des obigen Vorganges werden wir auch hier schliessen dürfen, dass die zurückstossende Kraft proportional der übergehenden Wärmemenge ist. Dies stimmt auch mit der Erfahrung überein, dass diese Kraft mit der Temperaturdifferenz zwischen erwärmter Fläche und Gas und mit der Annäherung beider Flächen gegen einander wächst. Wir können also den obigen Satz dahin erweitern, dass wir sagen:

Ein Flächenelement, an welchem Wärme in die verdünnte Luft ein- oder aus ihr austritt, erfährt eine Zurückstossung, deren Grösse proportional der Intensität des an ihm auftretenden Wärmestromes ist.

In diesem Satze sind nicht nur die drei oben angegebenen Regeln, sondern überhaupt alle Sätze enthalten, die sich über die Radiometerbewegung aussprechen lassen. So geht aus ihm der Einfluss direct hervor, den eine günstige

Stellung des Flügels gegen die Glaswand auf die Bewegung hat. Denn je näher der Flügel der Glaswand gegenübersteht, desto schneller geben die Lufttheilchen ihre Wärme an diese Wand ab, desto schneller geht also die Leitung vor sich, und desto mehr Wärme wird daher dem Flügel in der Zeiteinheit entzogen. Da Stokes — wie schon p. 23 erwähnt — auch die bei Radiometern mit gekrümmten Flügeln auftretenden Erscheinungen auf die günstige Stellung der convexen Seite gegen die Glaswand zurückgeführt hat, so enthält unser Satz also auch die p. 25 unter 2) aufgeführte Regel in sich.

Theorie der Radiometerbewegung.

Bis jetzt haben wir von dem Gesichtspunkt aus, dass die Radiometerbewegung durch den Wärmeübergang zwischen einer Fläche und einem Gas erzeugt wird, die Gesetze dieser Bewegung zu ergründen gesucht, ohne uns irgend eine theoretische Vorstellung darüber zu bilden, wieso ein solcher Wärmeübergang im Stande ist, die Bewegung hervorzurufen. Ueber diesen Punkt gibt es nun zwei ganz verschiedene Erklärungsweisen, nämlich die Theorie der Luftströmungen und diejenigen Radiometertheorien, die sich auf die kinetische Gastheorie stützen.

Diejenige Ansicht, welche die Bewegung auf Luftströmungen¹⁾ zurückführen will, lässt sich wohl kaum rechtfertigen. Da nämlich die analogen Erscheinungen unter Atmosphärendruck gerade den Radiometerbewegungen entgegengesetzt verlaufen, so müsste man zur Haltung dieser Theorien annehmen, dass in der verdünnten Luft die Luftströmungen ganz anderen Gesetzen folgen, als unter gewöhnlichem Drucke.

Diese Gesetze könnte man aber höchstens aus den Radiometerbewegungen schliessen und geriethe so in einen circulus vitiosus. Uebrigens ist es zweifellos, dass in den Radiometern Luftströmungen entstehen; diese sind jedoch bei den hohen Verdünnungen sehr schwach, und sie sind

1) Neesen, Pogg. Ann. 156. p. 144—156. 1875. 160. p. 143—153. 1877. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase, Breslau p. 154. 1877.

nicht die Ursache der Bewegung, sondern pflegen derselben gerade entgegenzuwirken.

Von der Unmöglichkeit, die Bewegung auf Luftströmungen zurückzuführen, kann man sich übrigens durch eine sehr einfache Erscheinung überzeugen, die ich zu beobachten Gelegenheit hatte. Ein Radiometer oder richtiger Otheoskop besass ein bewegliches Kreuz mit vier in einem Winkel von etwa 45° gegen die Horizontalebene geneigten, radial eingestellten Glimmerflügeln, die auf ihrer oberen Seite berusst waren. Unmittelbar über diesem Kreuze befand sich ein ebenfalls um eine verticale Axe leicht drehbares, horizontal hängendes, kreisförmiges Glimmerscheibchen. Horizontal einfallendes Sonnenlicht erzeugte eine Rotation des Kreuzes mit vorangehender glatter Seite und eine entgegengesetzte Rotation der Scheibe.

Dieselbe Bewegung blieb bestehen, wenn man einen Theil des Lichtkegels so abschnitt, dass nur die berussten Seiten der Flügel bestrahlt wurden, während sich die glatten Seiten im Schatten befanden. Beschattete man dagegen die berussten und bestrahlte die hellen Seiten der Flügel, so kehrte sich die Bewegung des Kreuzes um, sodass jetzt die berussten Seiten vorangingen. Das Glimmerscheibchen dagegen behielt seine frühere Rotationsrichtung bei, und es drehten sich also jetzt Flügel und Scheibchen in derselben Richtung.

Dabei ist es wohl undenkbar, dass infolge des Wechsels der Beleuchtung die Luftströmungen sich an einer Stelle umkehren sollen, während sie unmittelbar darüber dieselbe Richtung haben wie vorher.

Von einer sehr sicheren und schon durch mannigfaltige andere Erfahrungen fast zur Gewissheit gewordenen Grundlage gehen diejenigen Theorien aus, die sich auf die kinetische Gastheorie stützen.

Der gemeinsame Gedanke aller dieser Theorien ist der, dass das „Vacuum“, mit welchem wir es bei den Radiometern zu thun haben, durchaus kein leerer Raum ist, sondern dass sich darin noch immer eine ungeheure Anzahl von Luftmoleculen befindet. Wenn diese Moleculé nun auf eine

Fläche von höherer Temperatur treffen, so geht ein Theil der in der Fläche enthaltenen Wärmemenge an die betreffenden Gasmoleculé über, diese werden wärmer, d. h. nach der kinetischen Gastheorie: sie prallen mit grösserer Geschwindigkeit zurück, als sie angekommen sind. Nach dem Gesetze von der Gleichheit der Action und Reaction muss die wärmere Fläche von diesen mit grösserer Geschwindigkeit fortfliegenden Theilchen einen grösseren Rückstoss erleiden, als wenn sie dieselbe Temperatur besässe wie das umgebende Gas. Infolge dessen ist die wärmere Seite des Radiometerflügels einem grösseren Rückstoss oder Druck ausgesetzt, als die kältere, bewegt sich also rückwärts. Ebenso stossen diese erwärmten Gasmoleculé eine Fläche, an die sie anprallen, zurück, indem sie derselben ihre überschüssige Geschwindigkeit abgeben.

Uebrigens ist nach dieser Erklärung unser p. 27 über die Radiometerbewegung aufgestellter Satz etwas zu modificiren, da ein Flächenelement hiernach überhaupt immer einen Rückstoss erfährt, auch wenn es dieselbe Temperatur besitzt wie das Gas. Da aber in Wirklichkeit niemals eine Fläche der Bewegung durch das Gas ausgesetzt ist, ohne dass sich ihre Rückseite ebenfalls in dem verdünnten Gase befindet, so ist diese Modification unseres Satzes in praxi überflüssig.

Bis jetzt haben wir aber noch nicht erklärt, wieso diese Bewegung erst eintritt, wenn das Gas einen gewissen Grad der Verdünnung erreicht hat, und dieser Punkt ist es, in dessen Erklärung die verschiedenen hierher gehörigen Theorien wesentlich voneinander abweichen.

Von diesen allen scheint mir die von Osborne Reynolds aufgestellte Theorie, die von Schuster¹⁾ mitgetheilt und adoptirt wird, der Wahrheit am nächsten zu kommen.

Dieselbe beruht wesentlich auf der Annahme, dass die durch den Wärmeübergang von einem wärmeren Körper an das Gas den Gasmoleculén ertheilte überwiegende Bewegung in einer bestimmten Richtung durch keine Zusammenstösse dem Gase wieder entzogen werden kann, sondern dass dies nur geschieht, wenn die Bewegung aus dem Gase wieder an

1) Schuster, *Nature* 17. p. 143. 1877.

einen festen Körper übergeht. An den Stellen nun, wo die einseitige Bewegung in das Gas ein- und aus ihm austritt, werden gewisse Kräfte wirksam.

Diese Theorie stimmt vollkommen mit dem oben über die Radiometerbewegung aufgestellten allgemeinen Gesetze überein, und die an dem festen Körper auftretende Bewegung erklärt sich ganz einfach durch den Anprall der Gastheiligen und die Reaction der Wand. Dass dabei die auf ein Flächenelement wirkende Kraft proportional ist der Intensität des Wärmestroms, folgt aus unserer Annahme unmittelbar, wenn wir voraussetzen, dass die Verdünnung eine so grosse ist, dass auf beiden Seiten des Radiometerflügels jedes Flächenelement in der Zeiteinheit von der gleichen Zahl Molecüle mit derselben mittleren Geschwindigkeit getroffen wird. Sei diese Zahl n , und die zu dem Flächenelemente senkrechte Componente der mittleren Geschwindigkeit der anprallenden Molecüle v , so ist, wenn wir annehmen, dass eine Seite des Flügels dieselbe Temperatur besitzt wie das Gas, und wenn wir die Masse eines Molecüls = 1 setzen, die auf dieser Seite dem Flächenelement in der Zeiteinheit mitgetheilte Bewegungsgrösse gleich $2nv$. Prallen auf der wärmeren Seite des Flügels die Molecüle mit der mittleren normalen Geschwindigkeitscomponente $v + \Delta v$ ab, so ist die hier dem Flächenelement in der Zeiteinheit mitgetheilte Bewegungsgrösse $2n(v + \Delta v)$; also ist die zur Geltung kommende Kraft $2n\Delta v$, d. h. proportional der von dem Flächenelement an das Gas abgegebenen Wärmebewegung.

Was die umgekehrte Bewegung bei höherem Drucke betrifft, so wird diese zweifellos durch die an der wärmeren Seite aufsteigenden Luftströmungen hervorgerufen, welche bei zunehmender Verdünnung immer schwächer werden und endlich an dem neutralen Punkte der entgegengesetzten Kraft der Luftmolecüle gerade das Gleichgewicht halten. Da diese Luftströmungen, je nach der Gestalt der Fläche, an der sie entstehen, nach der Leitungsfähigkeit der warmen Substanz, nach der Form des Gefässes etc., von verschiedener Stärke und Richtung sind, so erklärt sich die Abhängigkeit der Lage des neutralen Punktes von allen diesen Dingen.

Die complicirten Erscheinungen bei den sogenannten electrischen Radiometern lassen sich, so weit sie in den höchsten Verdünnungen vor sich gehen, wohl nicht als analoge Wärmewirkungen auf die Luftmoleculé ansehen, sondern sind vielmehr bedingt durch die Gesetze der electrischen Erscheinungen in sehr verdünnten Räumen, sodass ihr Studium wohl für die Aufklärung dieser Gesetze, aber nicht für die der Radiometerbewegung von Wichtigkeit ist.

II. *Eine Wellenlängenmessung im ultrarothem Sonnenspectrum; von Ernst Pringsheim.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1 u. 2.)

Für die Untersuchung des Sonnenspectrums ist es von besonderem Interesse, die Wellenlänge der äussersten von der Sonne ausgesandten Strahlen zu kennen und so die Ausdehnung des gesammten Spectrums festzustellen. Um die Wellenlänge der am wenigsten brechbaren Strahlen zu bestimmen, beobachtete Müller¹⁾ und später Lamansky²⁾ mit Hülfe einer Thermosäule den Brechungsexponenten der äussersten Strahlen eines von einem Crown Glas-, resp. Stein-salzprisma entworfenen Spectrums und berechnete aus diesem Brechungsexponenten mittelst einer empirischen Formel, deren Richtigkeit nur innerhalb der Grenzen der sichtbaren Strahlen controlirbar war, die Grösse der Wellenlänge. Die Unzuverlässigkeit dieser Methode liegt auf der Hand, und so rechnete Müller auch aus derselben Beobachtung durch zwei verschiedene Formeln für die äusserste Wellenlänge die Werthe 0,00177 mm und 0,0048 mm aus.

Eine sichere Bestimmung der Wellenlänge ist nur mit Hülfe der Interferenz der Strahlen möglich, und diesen Weg schlug Abney³⁾ ein, dem es gelang, den ultrarothem Theil eines Diffractionsspectrums zu photographiren. Da dabei die

1) Müller, Pogg. Ann. 105. p. 352 ff. 1858.

2) Lamansky, Pogg. Ann. 146. 1872.

3) Abney, Phil. Trans. 2. p. 653—667. 1880.

äussersten Strahlen des Spectrums erster Ordnung mit den Lichtstrahlen des Spectrums zweiter Ordnung zusammenfielen, so konnte er aus der bekannten Wellenlänge dieser Lichtstrahlen leicht auf die der äussersten Wärmestrahlen schliessen. Er fand dabei für diese die Zahl 0,001 075 mm.

Jedoch ist man keineswegs berechtigt, die so definirten Strahlen wirklich als die äussersten, von der Sonne zur Erde gelangenden Wärmestrahlen anzusehen, sondern die so gefundene Zahl hat lediglich eine individuelle, auf den bestimmten angestellten Versuch bezügliche Bedeutung und lehrt für die Sonnenstrahlung weiter nichts, als dass sich in derselben Strahlen bis zu einer Wellenlänge von 0,001 075 mm befinden. Daher ist die Untersuchung keineswegs abgeschlossen, sondern es ist wünschenswerth, durch neue Beobachtungen Strahlen von noch grösserer Wellenlänge in dem Sonnenspectrum nachzuweisen.

Eine solche Untersuchung habe ich im Laufe des Sommers 1882 im physikalischen Institute der Universität Berlin ausgeführt.

I. Apparat.

Da es darauf ankommt, das Vorhandensein von Strahlen nachzuweisen, deren Intensität eine sehr geringe zu sein scheint, so ist das Gelingen der Untersuchung wesentlich von zwei Hauptbedingungen abhängig. Man muss nämlich erstens dafür sorgen, dass die Intensität des beobachteten Spectrums eine möglichst bedeutende ist, und muss zweitens zum Nachweise der gesuchten äussersten Strahlen ein Instrument anwenden, welches eine möglichst grosse Empfindlichkeit für die betreffende Strahlengattung besitzt.

Zur Herstellung eines möglichst intensiven Spectrums benutzte ich einen vorzüglichen, von Chapman mit der Rutherford'schen Maschine gefertigten, planen, metallenen Gitterspiegel, der eine quadratische Apertur von 43,3 mm Seitenlänge besass und nach Angabe des Verfertigers 17296 Striche per Zoll hatte. Daraus ergibt sich der Abstand d zweier Theilstriche des Gitters gleich 0,001 468 52 mm.

Zur Controle dieser Angabe wurden mit dem Gitter Beobachtungen der Linien D und F vorgenommen, und aus

den bekannten Wellenlängen dieser Linien ergab sich im Mittel $d = 0,001\,4849$ mm, sodass wir mit hinreichender Sicherheit:

$$d = 0,001\,485 \text{ mm}$$

setzen können.

Um einen möglichst grossen Theil der Sonnenstrahlung zur Erzeugung des Spectrums zu benutzen, wurden alle von dem Metallspiegel eines Duboscq'schen Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen mittelst eines kreisförmigen Silberspiegels von 90 mm Durchmesser und ca. 200 mm Brennweite auf die quadratische Oeffnung eines Spaltes von 1,3 mm Seitenlänge concentrirt, der im Brennpunkt des Spiegels aufgestellt war. Dieser Spalt diente als leuchtendes Object, und von ihm entwarf ein zweiter Silberspiegel von denselben Dimensionen in der Entfernung von etwa 1700 mm ein Bild. In den Gang der von diesem zweiten Spiegel ausgehenden Strahlen wurde der Gitterspiegel so eingeschaltet, dass der Lichtkegel gerade die ganze Apertur desselben bedeckte. Daher entwarf der Hohlspiegel nicht ein einfaches Bild des Spaltes, sondern das Gitter erzeugte zu beiden Seiten dieses Bildes noch eine Reihe von Diffractionsspectren. Eines der dabei auftretenden Spectren erster Ordnung wurde zu der Wellenlängenmessung benutzt.

Die oben erwähnten Silberspiegel waren durch Versilbern und Poliren der concaven Seite planconcaver Gläser hergestellt; der Spalt bestand aus zwei je 2 mm breiten, durch Querstreifen verbundenen Streifen von Metallblech.

Um die äussersten ultrarothern Strahlen bemerkbar zu machen, wurde nicht, wie bei Abney, ihre chemische Wirksamkeit benutzt, sondern ihre Wärmewirkung wurde durch einen von mir construirten radiometrischen Torsionsapparat sichtbar gemacht. Die Einrichtung dieses Apparats habe ich in einer früheren Arbeit des näheren beschrieben¹⁾, hier genüge die Angabe, dass die auf die Russseite eines im Vacuum aufgehängten, einseitig berussten Glimmerscheibchens fallenden Strahlen eine Bewegung dieses Scheibchens hervor-

1) Pringsheim, Ueber das Radiometer. Inaug.-Diss. p. 4 u. 5. Berlin 1882. Wied. Ann. 18. p. 1 ff. 1883.

riefen. Gleichzeitig mit dem Scheibchen drehte sich ein damit verbundenes Spiegelchen, mit dessen Hülfe ein Lichtreflex auf eine Scala geworfen wurde. Die Bewegung dieses Reflexes diente als Zeichen und Maass der Ablenkung des Flügels. Der Apparat stand mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung; jedoch hätte es für die vorliegende Untersuchung genügt, denselben in etwas vereinfachter Form so herzustellen, dass er nach einmaliger Auspumpung zugeschnolzen werden konnte.

Den Gang der Strahlen bei der Versuchsanordnung verdeutlicht die beigegebene schematische Zeichnung (Fig. 1):

Die von dem ausserhalb des Fensters aufgestellten Heliostaten *H* ausgehenden Strahlen gelangen zunächst durch einen Ausschnitt *A* des geschlossenen Fensterladens in das fast vollständig verdunkelte Zimmer, gehen dann durch eine an den Fensterladen direct anschliessende, etwa 500 mm lange Pappröhre *P*₁ und fallen in einer Entfernung von ca. 2510 mm vom Heliostaten auf den ersten Silberspiegel *S*₁. Von diesem werden sie auf den Spalt *s* concentrirt, gelangen dann zu dem zweiten Silberspiegel *S*₂, von dort auf das Gitter *G* und werden hier theilweise direct reflectirt, sodass ein Bild des Spaltes *s* in *B* entsteht, theilweise zerstreut. Die äussersten ultrarothten Strahlen des einen Spectrums erster Ordnung mögen sich in *T* vereinigen, wo sie auf das Glimmerblättchen des Torsionsapparats fallen.

Der Deutlichkeit wegen sind in der Figur die Einfalls- winkel der Strahlen auf die Spiegel *S*₁ und *S*₂ viel zu gross gezeichnet. In Wirklichkeit wurden die Strahlen so nahe bei einander vorbeigeführt, als es die Breite der den Spalt *s* bildenden Metallstreifen gestattete.

Um den Torsionsapparat vor allen seitlichen Strahlungen und vor Luftströmungen zu schützen, war derselbe zunächst von einem mit Watte gefüllten Blechkasten *K* umgeben, der dem Glimmerscheibchen gegenüber einen Ausschnitt zum Einlassen der Strahlen besass. Vor diesem Ausschnitt wurde ein Papprohr *P*₂ aufgestellt, welches durch eine verticale Pappscheibe hindurchgesteckt war. Dem Spiegelchen des Torsionsapparates gegenüber befand sich in einer Entfernung

von ca. 1040 mm die Millimeterscala *M*, auf welcher die Lampe *L* mit Hülfe der Linse *l* und einer zweiten Oeffnung des Kastens *K* den Lichtreflex *L'* hervorbrachte.

Da die Wirkung der Strahlen auf unseren Apparat sich weit über den dunkeln Zwischenraum zwischen den Spectren erster und zweiter Ordnung hinaus erstreckte, und somit die Wirkung der leuchtenden Strahlen des zweiten Spectrums sich mit der der Wärmestrahlen des ersten vereinigte, so mussten diese beiden räumlich zusammenfallenden Spectren voneinander getrennt werden. Dazu wurde zunächst eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff benutzt, welche in den Gang der Strahlen bei *J* eingeschaltet wurde und alle sichtbaren Strahlen absorbirte, während sie die dunkeln Wärmestrahlen grösstentheils hindurchliess. Diese Lösung befand sich in einer Glasröhre, welche an beiden Enden abgeschliffen und mit Steinsalzplatten von 2 mm Dicke geschlossen war. Da es sehr unbequem und schwierig ist, die Steinsalzflächen auf längere Zeit rein und klar zu erhalten, so ist diese Art der Strahlenfiltration eine mühevoll und kostspielige. Ich benutzte daher später statt der Jodlösung eine dünne, 0,3 mm dicke, vollständig schwarze Ebonitplatte, da diese Substanz nach Abney und Festing¹⁾ für Strahlen von grosser Wellenlänge sehr diatherman sein soll. Diese Platte zeigte sich auch in der That sehr durchlässig für die äussersten ultrarothern Strahlen, und ihre Anwendung ist eine sehr bequeme.

Bei unserer Aufstellung fanden alle Reflexionen an Metallflächen statt, und ein Durchgang der Strahlen durch Glas war vollständig vermieden bis auf die sehr dünne Glaskugel des Torsionsapparats, durch welche die Strahlen hindurch mussten, ehe sie den Radiometerflügel trafen. Da jedoch eine Absorption von Strahlen in dieser Glashülle auf den Flügel im gleichen Sinne bewegend wirkt, wie die Absorption in der Russschicht²⁾, so kamen auch die in der Glashülle etwa absorbirten Strahlen zur Wirksamkeit.

1) Abney u. Festing, Chem. News. 43. p. 176—177. 1881.

2) Vgl. Pringsheim, Ueber das Radiometer. Inaug.-Diss. p. 6—17. Berlin 1882. Wied. Ann. 18. p. 7 ff. 1883.

Obwohl das Uebereinanderfallen der leuchtenden Strahlen des zweiten und der dunkeln des ersten Spectrums ein bequemes Mittel gewährt, die Wellenlänge der an jeder Stelle auftretenden dunkeln Strahlen annähernd zu schätzen, so richtete ich die Aufstellung doch derart ein, dass eine exacte Messung der Wellenlängen möglich war. Zu diesem Zwecke stellte ich den Gitterspiegel G auf dem um eine verticale Axe drehbaren Tischchen eines Spectrometers auf, dessen Fernrohre entfernt wurden. An dem in Intervalle von fünf Bogenminuten eingetheilten Theilkreise liess sich die Stellung des Tischchens mittelst eines am letzteren durch einen Arm befestigten Mikroskopes ablesen, dessen Fadenkreuz mit Hülfe einer Mikrometerschraube seitlich verschoben werden konnte, sodass dadurch die Ablesung bis auf ganze Minuten direct ermöglicht wurde. Das Spectrometer hatte an seinem Fussgestell drei Stellschrauben, ferner stand das Tischchen gesondert auf drei Schrauben, und endlich war der Spiegel G in ein Gehäuse eingesetzt, welches wieder auf drei Stellschrauben ruhte, sodass man das Tischchen willkürlich gegen das Spectrometer, und die Ebene des Spiegels gegen die des Tischchens verstellen konnte.

II. Methode.

Da bei unserer Anordnung nur das Gitter drehbar, alle anderen Theile des Apparates aber fest aufgestellt waren, so musste eine etwas andere Art der Messung angewandt werden wie bei der Wellenlängenbestimmung im sichtbaren Spectrum, wo in der Regel das Gitter fest aufgestellt und das beobachtende Fernrohr drehbar ist.

Seien E und E' (Fig. 2) zwei als parallel angenommene einfallende Strahlen, die in O und O' auf zwei benachbarte Theilstriche des Gitters fallen, und seien A und A' die beiden ebenfalls parallel gedachten Strahlen, die bei der allgemeinen Interferenz in T (Fig. 1) übrig bleiben, und deren Wellenlänge gemessen werden soll. Sind N und N' die in O und O' auf der Gitterebene errichteten Normalen, so hatten wir bei unserer Aufstellung den in der Zeichnung ebenfalls berücksichtigten Fall, dass der einfallende und der

beobachtete Strahl auf derselben Seite der Gitternormale liegen. Ziehen wir OP senkrecht auf E , OQ senkrecht auf A , und setzen wir $OO' = d$, Winkel $(NOE) = (N'O'E) = \delta$, Winkel $(AOE) = (A'O'E) = \delta_1$, so ist die Wegdifferenz der Strahlen A und A' , wenn sie zur Interferenz gelangen, also die Wellenlänge λ der an dieser Stelle übrig bleibenden Strahlen des Spectrums erster Ordnung:

$$\lambda = PO + OQ$$

$$\lambda = d [\sin (PO'O) + \sin (QO'O)]$$

$$\lambda = d [\sin \delta + \sin (\delta + \delta_1)].$$

Die vollständige Theorie der Interferenz lehrt, dass diese Formel bestehen bleibt, wenn statt der beiden Strahlen E und E' eine noch so grosse Anzahl von Strahlen vorhanden ist, die auf mehrere Oeffnungen von der Weite d fallen. Da die Grösse d bekannt ist, genügt also zur Bestimmung von λ die Messung der Winkel δ und δ_1 .

Um den Einfallswinkel δ zu finden, wurde zunächst das Tischchen mit dem Gitter so eingestellt, dass die Gitternormale mit dem einfallenden Strahle zusammenfiel, und sodann wurde die Zahl der Scala notirt, auf welcher das Fadenkreuz des Mikroskopes in dieser Stellung stand. Diese Zahl wollen wir mit a bezeichnen. Dann wurde der Gitterspiegel so gestellt, dass das directe Bild des Spaltes unseren Torsionsapparat traf; die entsprechende Stellung des Fadenkreuzes sei b . Endlich wurde durch eine fernere Drehung des Tischchens dem Spiegel diejenige Lage gegeben, in welcher der Torsionsapparat gerade noch von den äussersten auf ihn wirksamen Strahlen getroffen wurde. Bei dieser Einstellung befinde sich das Fadenkreuz auf der Zahl c . Da das Fadenkreuz des Mikroskopes mit der Gitternormale einen constanten Winkel bildet, so können wir die Zahlen a , b und c auch direct auf die Stellung der Gitternormale in den drei verschiedenen Lagen beziehen. Die Zeichnung (Fig. 2) bezieht sich auf die dritte Stellung, wo die Gitternormale durch die Zahl c bestimmt ist, während dem einfallenden Strahl E , der in der ersten Stellung mit der Gitternormale zusammenfällt, immer die Zahl a zukommt. Daher ist der Einfallswinkel:

$$\delta = a - c,$$

wenn, wie es bei unserer Aufstellung der Fall war, der Spiegel von der ersten Stellung zur dritten im Sinne der abnehmenden Zahlen gedreht werden musste.

Da in der zweiten Stellung der directe Reflex dieselbe Lage hat, wie der Strahl A in der Zeichnung, so ist der Winkel δ_1 zwischen A und E gleich dem Winkel zwischen dem directen Reflex in der zweiten Stellung und dem einfallenden Strahl E . Der Winkel zwischen der Spiegelnormale in der zweiten Stellung und dem Strahl E ist nun gleich $b - a$, da der Spiegel von der ersten zur zweiten Lage im Sinne der wachsenden Zahlen gedreht werden musste; also ist der Winkel δ_1 zwischen dem directen Reflex und E :

$$\delta_1 = 2(b - a).$$

Aus der Beobachtung der Grössen a , b und c können wir also δ und δ_1 , mithin auch λ berechnen.

III. Messung.

Damit die an dem Theilkreise des Spectrometers abgelesenen Grössen a , b , c mit den Winkeln δ und δ_1 wirklich in der oben angenommenen Weise zusammenhängen, ist es nöthig, dass die Einfallsebene der Strahlen bei allen Stellungen des Gitters dieselbe bleibt und parallel zu der Ebene des Theilkreises ist. Um dies zu bewirken, wurde zunächst das Spectrometer mit Hülfe der an seinen Füßen angebrachten Stellschrauben so aufgestellt, dass die Ebene des Theilkreises horizontal stand, was durch eine darauf gesetzte Libelle sichtbar war. Dann wurde das Tischchen mittelst seiner besonderen Schrauben so gestellt, dass es eine horizontale Lage hatte und bei der Drehung um 360° in jeder Stellung beibehielt. Darauf wurde das Gitter auf das Tischchen aufgesetzt, und zwar zunächst in der Stellung, in welcher die auffallenden Strahlen gegen die Gitterebene senkrecht waren.

Um diese Einstellung genauer machen zu können, wurde statt der Pappröhre P_1 (Fig. 1) vor die Oeffnung A im Fensterladen eine Pappscheibe vorgesetzt, welche in der Mitte einen rechtwinkligen Ausschnitt von 16 mm Höhe und 3 mm Breite besass. Dadurch wurde das einfallende Licht-

bündel ein weit schmaleres und daher eine genauere Einstellung ermöglicht. Ausserdem wurde in dem Spalte s ein Fadenkreuz von feinem Metalldraht angebracht und das Gitter so eingestellt, dass das Bild des Fadenkreuzes, welches von dem Spiegel G gegen den Spiegel S_2 zurückgeworfen wurde, durch den Spalt s hindurch auf den Spiegel S_1 fiel und von diesem reflectirt auf dem in A angebrachten Schirm in etwas vergrössertem Maassstabe erschien. Die Einstellung wurde dann so gemacht, dass die Abweichung in der Horizontalebene durch Drehung des Tischchens, worauf das Gitter stand, corrigirt wurde, während die Abweichung in der Verticalen zur Hälfte durch eine der am Fussgestell des Gitters angebrachten Stellschrauben, zur anderen Hälfte durch Veränderung der Höhenstellung des Spiegels S_2 beseitigt wurde. Auf diese Weise wurde die Aufstellung so regulirt, dass die Mitte des Fadenkreuzes gerade in die Mitte des rechteckigen Ausschnittes zu liegen kam. Um auch bei einer beliebigen anderen Stellung des Gitters die Einfallsebene unverändert zu erhalten, wurde die Lage des alle Spectren durchlaufenden horizontalen Striches, welcher von dem horizontalen Faden des Fadenkreuzes herrührte, auf der vor dem Torsionsapparat aufgestellten Pappscheibe durch einen Bleistiftstrich fixirt und dann die beiden anderen an dem Gestell des Gitterspiegels befindlichen Schrauben so gestellt, dass der horizontale Strich bei jeder beliebigen Drehung des Tischchens immer dieselbe Lage beibehielt. Darauf wurde der Spiegel wieder in die vorhergehende Lage zurückgedreht und dieselbe Manipulation so lange fortgesetzt, bis das Gitter in allen Lagen die richtige Stellung hatte.

Auch bei der zweiten Einstellung, wo der direct reflectirte Strahl auf den Torsionsapparat fiel, wurde nicht die ganze Oeffnung A , sondern nur der kleine Ausschnitt benutzt, um eine genauere Einstellung möglich zu machen. Dabei war es natürlich erforderlich, darauf zu achten, dass das Bild des Ausschnittes gerade auf die Mitte aller Spiegel fiel.

Damit die direct reflectirten Strahlen in dieser Stellung auch wirklich dieselbe Lage einnahmen, wie die äussersten

wirksamen Strahlen bei der dritten Stellung des Gitters, war es nöthig, diejenige Stelle des Radiometerflügels zu fixiren, welche bei der dritten Stellung von den äussersten ultrarothern Strahlen getroffen wird. Da die Intensität der dunkeln Wärmestrahlen mit ihrer Entfernung vom rothen Ende des Spectrums abnimmt, und da die Wirksamkeit der auf den Radiometerflügel fallenden Strahlen mit der Entfernung von der Drehungsaxe des Flügels wächst, so wurde der Torsionsapparat so aufgestellt, dass die äusserste, empfindlichste Kante des Flügels dem rothen Ende des untersuchten Spectrums zugekehrt war. Wenn dann die auf den Flügel fallenden Strahlen überhaupt eine Bewegung hervorriefen, so konnte man sicher sein, dass auch auf die äusserste Kante des Flügels wirksame Strahlen fielen. Deshalb wurde bei der zweiten Stellung des Gitters das direct reflectirte Bild des Spaltes so eingestellt, dass der verticale Faden des Fadenkreuzes mit der Kante des Flügels zusammenfiel. Die Bestrahlung des dem sichtbaren Spectrum näheren Theiles der Glaswand des Torsionsapparates, die möglicherweise eine Bewegung hätte hervorbringen können, wurde durch den den Apparat umgebenden Blechkasten abgeschnitten.

Die dritte Einstellung des Gitters wurde in der Art vorgenommen, dass dasselbe zunächst in eine solche Stellung gebracht wurde, bei der die Bewegung des Torsionsapparates eine sehr geringe war. Dann wurde die feinere Einstellung mittelst der an dem Dreharm des Tischchens angebrachten Mikrometerschraube gemacht. Sehr kleine Ablenkungen des Radiometerflügels konnten durch tactmässiges Unterbrechen und Wiederherstellen der Bestrahlung sehr leicht und schnell multiplicirt werden. In der ersten Lage des Gitters, in der sich keine Wirkung mehr zeigte, konnte man mit Gewissheit behaupten, dass die äussersten wirksamen Strahlen auf die Grenzkante des Flügels fielen. In dieser Stellung wurde die Ablesung c gemacht.

IV. Resultate.

Leider konnte wegen ungünstiger Witterung nur eine geringe Zahl von Messungen ausgeführt werden. Dabei er-

gab sich, wenn man von dem rothen Ende des ersten Spectrums aus stetig bis zu der Stelle vordrang, wo die Wirkung auf den Apparat aufhörte:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	λ
am 25. Juli mit Jodlösung	139° 40' 0,0"	159° 0' 0,0"	130° 21' 55,5"	0,001 328 1 mm
„ 7. Aug. „ „	167 30 0,0	183 57 47,0	154 57 19,4	0,001 365 8 mm
„ Ebonit	165 46 39,9	184 27 45,8	154 38 56,6	0,001 383 4 mm

Die Lage der äussersten ultrarothten Strahlen fiel hier überall noch in das Roth des zweiten Spectrums hinein, wie man sich durch eine eingeschaltete rothe Glasplatte leicht überzeugen konnte, da diese das blaue Ende des dritten Spectrums, welches mit dem rothen Ende des zweiten zusammenfiel, absorbirte.

Drehte man das Gitter noch weiter, so kam zunächst ein schmaler Streifen der Unempfindlichkeit, sehr bald jedoch zeigte sich wieder eine Wirkung der dunklen Strahlen auf den Torsionsapparat. Dieselbe begann noch innerhalb des Lichtspectrums zweiter Ordnung und dehnte sich bis an das äusserste Ende dieses Spectrums aus, wo der Uebergang in den dunklen Theil des Spectrums zweiter Ordnung eine Trennung beider Spectren nicht mehr zuließ.

Somit ist erwiesen, dass noch Strahlen im Sonnenspectrum vorkommen, deren Wellenlänge doppelt so gross ist, wie die der äussersten sichtbaren rothen Strahlen, also ungefähr:

$$\lambda = 0,00152 \text{ mm.}$$

Um die Breite des unwirksamen Streifens festzustellen, wurde die Wellenlänge der ersten wieder wirksamen Strahlen gemessen. Dabei ergab sich:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	λ
am 7. Aug. mit Jodlösung	165° 3' 32,0"	183° 31' 21,4"	153° 34' 21,5"	0,001 390 8 mm
„ Ebonit	166 25 14,3	182 41 9,3	153 13 51,5	0,001 386 4 mm

Der unempfindliche Streifen erstreckte sich also bei Benutzung der Jodlösung von $\lambda = 0,001 365 8 \text{ mm}$ bis $\lambda =$

0,001 390 8 mm, bei der Ebonitplatte $\lambda = 0,001\ 383\ 4$ mm bis $\lambda = 0,001\ 386\ 4$ mm. Ueber den Grund dieser Unempfindlichkeit lässt sich vorläufig nichts genaues angeben. Doch sind drei Möglichkeiten vorhanden: Entweder befindet sich an dieser Stelle ein Complex von Fraunhofer'schen Linien, oder sowohl Ebonitplatte wie Jodlösung sind für Strahlen dieser bestimmten Brechbarkeit adiatherman, oder der Russ absorbirt diese Strahlen nicht mehr. Dass der Streifen bei Anwendung der Jodlösung viel breiter ist als bei der Ebonitplatte, würde bei allen drei Erklärungsweisen seinen Grund darin finden, dass die Jodlösung überhaupt an dieser Stelle des Spectrums weniger durchsichtig ist als der Ebonit.

V. Praktische und theoretische Grenzen.

Wir sind bei unserer Untersuchung auf die praktische Schwierigkeit gestossen, dass die dunklen Strahlen des Spectrums erster Ordnung mit denen zweiter Ordnung zusammenfielen. Wenn uns auch vorläufig noch die Mittel fehlen, diese beiden Strahlengattungen zu trennen, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass es gelingen wird, durch sorgfältige Untersuchung der Diathermansie verschiedener Stoffe eine solche Substanz aufzufinden, die für die ersten ultrarothern Strahlen undurchdringlich ist und erst von einer gewissen sehr grossen Wellenlänge an die Strahlen durchlässt.

Zur Untersuchung der Diathermansie beliebiger Körper ist nun unsere oben beschriebene Aufstellung sehr bequem, da man die betreffende Substanz nur vor den Torsionsapparat zu bringen hat, um bei Drehung des Gitters alle Stellen des Spectrums mit Leichtigkeit zu constatiren, an denen der Körper die Strahlen hindurchlässt. Ja selbst eine quantitative Bestimmung der Diathermansie würde sich aus der Stärke des hervorgebrachten Ausschlags wenigstens annähernd herleiten lassen.

Wenn wir auf diese Weise einen Körper von der verlangten Eigenschaft gefunden hätten und denselben bei unserer Aufstellung in den Gang der Strahlen einschalteten, so würde er uns die Wärmespectren erster und zweiter Ord-

nung ebenso trennen, wie die Ebonitplatte das leuchtende Spectrum von dem dunklen schied.

Ein zweiter Umstand, welcher der ferneren Untersuchung der äussersten ultrarothern Strahlen nach der von uns gewählten Methode eine Grenze setzen könnte, wäre der, dass der Russ des Radiometerflügels für Strahlen von so grosser Wellenlänge nicht mehr die nöthige Absorptionsfähigkeit besässe. Sollte sich dies herausstellen, so müsste man als radiometrische Substanz statt des Russes einen anderen Körper wählen, der eine grössere Empfindlichkeit für die betreffenden Strahlen besässe. So sind diese praktischen Grenzen der Untersuchung wohl nicht allzuschwer immer weiter hinauszurücken.

Anders steht es jedoch mit einer aus der Theorie folgenden Beschränkung, welche direct aus der Formel (p. 38) hervorgeht. Da nämlich:

$$\lambda = d[\sin \delta + \sin(\delta + \delta_1)]$$

ist, so kann, da $\sin \delta + \sin(\delta + \delta_1)$ allerhöchstens gleich 2 werden kann — eine Grenze, die praktisch übrigens nie zu erreichen ist —, λ niemals grösser werden als $2d$. Wenn noch grössere Wellenlängen in der Sonnenstrahlung vorkämen, so würden die betreffenden Strahlen im Interferenzspectrum gar nicht zur Erscheinung kommen, und ihre Constatirung nach unserer Methode wäre unmöglich. Da nun die Breite des Spectrums immer geringer wird, je grösser man d macht, so ist diese Beschränkung der Methode eine sehr bedeutende, weil die Genauigkeit der Bestimmung wesentlich von der Breite des Spectrums abhängt. Bei dem von uns angewandten Gitterspiegel würde dieser theoretische Maximalwerth von λ :

$$\lambda_m = 0,002\,970$$

betragen, also durchaus von derselben Grössenordnung sein, wie der aus der Beobachtung gefundenen Werthe von λ .

Wenn also in der That in der Sonne Strahlen von so hoher Wellenlänge vorkämen, so würde diese Methode, wie jede andere auf der Untersuchung eines Diffractionsspectrums beruhende, nicht im Stande sein, dieselben zu consta-

tiren. Vorläufig jedoch wird es noch möglich sein, durch die Vervollkommnung der Mittel auf dem oben bezeichneten Wege mittelst unserer Methode Strahlen von noch grösserer Wellenlänge, als die von uns gefundenen, im Sonnenspectrum nachzuweisen.

III. *Fluorescenz nach Stokes' Gesetz; von Ed. Hagenbach.*

Eine Erwiderung von Hrn. Lommel¹⁾ auf meine kleine Abhandlung „das Stokes'sche Gesetz“²⁾, sowie eine Arbeit von Hrn. Lubarsch³⁾ über den gleichen Gegenstand veranlassen mich zu einer Replik, um anzugeben, welche Stellung ich zu den gemachten Einwendungen einnehme.

Leider haben anderweitige Arbeiten die definitive Redaction dieser Bemerkungen verzögert, die schon vor mehr als einem Jahre zum Abschluss bereit lagen.

Die Frage, ob die schiefe Stellung des Spectralapparates zur Oberfläche der fluorescirenden Flüssigkeit im Vergleich zu der senkrechten Stellung eine Steigerung der Lichtstärke im Apparate nach sich ziehe, habe ich in meiner Abhandlung unter Zuziehung des Lambert'schen Cosinusgesetzes für die Ausstrahlung verneinend beantwortet. Dabei hielt ich mich zu der Annahme des Cosinusgesetzes berechtigt durch die Analogie der fluorescirenden Oberfläche mit einem glühenden festen Körper und einige darauf bezügliche Versuche.

Hr. Lommel tritt nun vorerst theoretisch auf die Frage der Abhängigkeit der Ausstrahlung von dem Ausstrahlungswinkel näher ein. Er wendet dabei die von Fourier für

1) Lommel, Wied. Ann. 10. p. 449. u. 631. 1880.

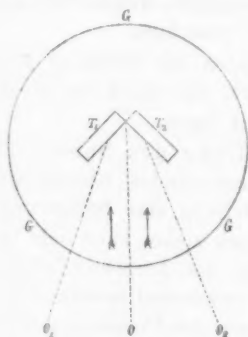
2) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 369. 1879.

3) Lubarsch, Wied. Ann. 9. p. 665; 11. p. 46. 1880.

die Wärmestrahlung eingeführte Betrachtungsweise auf das Licht an und leitet daraus das Lambert'sche Cosinusetz für undurchsichtige Körper und ein davon abweichendes Gesetz für fluorescirende Körper ab.

In diesem Punkte muss ich nach eigener Prüfung Hrn. Lommel Recht geben; sowohl mit der Ableitung als mit dem gefundenen Resultate erkläre ich mich einverstanden. Was die Versuche betrifft, welche zeigen sollen, dass die Helligkeit des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes mit wachsendem Emanationswinkel zunimmt, so mag die folgende von mir getroffene Anordnung vielleicht noch einfacher und deutlicher als die Lommel'schen Versuche die Richtigkeit seiner Behauptung darthun.

In ein mit Wasser gefülltes cylindrisches Glasgefäß G (siehe beistehende Figur) werden zwei durch parallele Glaswände begrenzte, mit Fluoresceinlösung gefüllte Tröge T_1 und T_2 senkrecht zu einander eingesetzt. Das Licht fällt in der Richtung der Pfeile so auf, dass beide Tröge unter gleichen Winkeln getroffen werden. Bewegt man dann das beobachtende Auge von O nach O_1 oder O_2 , so kann man sich von der Zunahme der Helligkeit bei wachsendem Emanationswinkel sehr gut überzeugen, und zwar besonders deutlich, wenn man durch ein blaues oder grünes Glas hindurchsieht.



Wenn ich nun auch in diesem Punkte der Photometrie Hrn. Lommel vollkommen beistimme, so mag es doch gestattet sein, die Bemerkung beizufügen, dass für die Praxis der Gewinn der Helligkeit durch schiefe Stellung des Spectralapparates ganz unbedeutend ist, wenn man bedenkt, dass der Cosinus des Grenzwinkels der Totalreflexion etwa 0,7 beträgt, und somit der Gewinn das 1,4fache nicht übersteigen kann.

Ich gehe nun über zum Einfluss der Entfernung des Spectralapparates auf die Lichtstärke.

Die Lommel'sche Behauptung, dass die Annäherung der Spalte des Spectralapparates an die fluorescirende Substanz die absolute Lichtintensität vermehre, hatte ich bestritten, jedoch, wie ich deutlich sagte, nur unter der Voraussetzung, dass die leuchtende Fläche den Oeffnungswinkel des Collimators ganz ausfülle. Sobald diese gleiche Annahme gemacht wird, gelangt auch Hr. Lommel zu dem Resultat, dass die in den Apparat gelangende Lichtmenge von der Entfernung des Spectroskopes zu der fluorescirenden Schicht unabhängig sei.

In diesem Punkte sind also Hr. Lommel und ich einig. Es lag hier nur ein Missverständniss vor, daher rührend, dass Hr. Lommel von einem kleinen, den Oeffnungswinkel nicht ausfüllenden leuchtenden Element ausging, während ich die Ausfüllung des Oeffnungswinkels durch die leuchtende Fläche voraussetzte. Bei meinen Versuchen suchte ich stets durch Annäherung der Spalte des Spectralapparates an die fluorescirende Fläche, oder durch Projection derselben mittelst einer Linse auf die Spalte die genannte Bedingung zu erfüllen, da ja dadurch die Helligkeit gesteigert wird; es sei denn, dass ich aus besonderen Gründen¹⁾ ohne Collimator beobachtete, in welchem Falle dann natürlich die Lichtstärke mit der Entfernung abnimmt.

Hr. Lommel hat ferner behauptet, dass die Entfernung des Auges oder des Spectralapparates von der fluorescirenden Oberfläche einen Einfluss habe auf die Zusammensetzung des Lichtes; während ich denselben bestritt.

Nach den obigen Auseinandersetzungen kann die Lommel'sche Behauptung sich nur auf die Fälle beziehen, wo der Oeffnungswinkel nicht ausgefüllt wird; in diesen Fällen wird aber gewöhnlich im Vergleich zu dem Abstand der Spalte des Spectralapparates von der fluorescirenden Oberfläche die Tiefe der fluorescirenden Schicht ganz verschwindend klein sein und somit auch ganz entsprechend den

1) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 391. 1879.

Lommel'schen Formeln keinen merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung ausüben können.

In Betreff der Abhängigkeit der Farbe des Fluoreszenzlichtes von der Concentration behauptet Hr. Lommel, dass bei wachsender Concentration die stärker absorbirenden Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten.

Ich gab dies nicht zu für den bei der vorliegenden Untersuchung gültigen Fall stark fluorescirender Flüssigkeiten, wo man die Tiefe als unendlich betrachten kann, und begründete meine Anschauung mit dem Ausdruck:

$$\frac{a'}{a''} \cdot \frac{k + k''}{k + k'} \cdot \frac{1 - e^{-\nu(k+k')R}}{1 - e^{-\nu(k+k'')R}},$$

der von ν unabhängig wird, wenn R ins Unendliche wächst.

Ein solches Verfahren hält Hr. Lommel nicht für zulässig, da, man möge sich R so gross vorstellen, als man will, jede der vorkommenden Exponentialgrössen für $\nu = 0$ den Werth Eins und mit wachsendem ν nach und nach alle Werthe zwischen Eins und Null annehme.

Diese Einwendung halte ich nicht für berechtigt.

Es drückt ν das Verhältniss aus, in welchem bei Aenderung der Concentration die Absorption zunimmt. Die Allgemeinheit der Betrachtung leidet nicht, wenn wir stets zu dem mehr absorbirenden Körper übergehen; dann ist aber ν stets grösser als Eins und nie gleich Null. Ich bleibe also bei der Behauptung, dass der erwähnte Ausdruck für $R = \infty$ von ν unabhängig wird.

Allerdings, wenn R nicht gleich unendlich gesetzt werden darf, was für wenig tiefe Gefässe oder nur schwach fluorescirende Flüssigkeiten gilt, dann ist die Lommel'sche Behauptung in Betreff der Abhängigkeit der Farbenmischung von der Concentration vollkommen richtig; allein gerade auf die bei der Beurtheilung des Stokes'schen Gesetzes in Frage kommenden Versuche findet das keine Anwendung.

Ich gehe nun über zu dem Vergleich des Absorptionsspectrums mit dem fluorescirenden Spectrum.

Hier muss ich vorerst gestehen, dass der diesen Punkt

berührende Abschnitt meiner Arbeit¹⁾, zwei plumpe Fehler enthält.

Der erste ist ein Rechnungsfehler; in der Formel auf der Mitte der Seite muss — statt + stehen, und es muss heissen:

$$\frac{F_1'}{F''} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{2 - (k_1 + k') R}{2 - (k + k') R}.$$

Der zweite Fehler ist eine unsinnige Behauptung. Das die Schicht durchsetzende Licht ist e^{-kR} ; wie ich dazu kam, dafür $1 - e^{kR}$ zu setzen, was, wie Hr. Lommel richtig bemerkt, bei wachsender Dicke eine negative Lichtintensität gäbe, ist mir jetzt nachträglich unbegreiflich.

Diese „Reihe von Irrthümern“, die Hr. Lommel mit Recht aufgedeckt hat, kann ich nicht entschuldigen und noch viel weniger rechtfertigen, ich kann nur um Nachsicht einkommen und bitten, den Abschnitt²⁾ von „oder bei Vernachlässigung . . .“ bis zu den Worten „. . . Missverständniss vorliegen“, zu streichen. Was dafür einzusetzen ist, werden wir weiter unten sehen; einstweilen wende ich mich zu den Abschnitten 10. und 11. in der Arbeit des Hrn. Lommel, wo das Verhältniss des Absorptions- und Fluorescenzspectrums besprochen wird.

Auch hier ist vorerst ein Rechnungsfehler zu erwähnen; wenn nämlich $k_1 > k$, so ist:

$$\frac{1 - e^{-(k_1 + k') R}}{1 - e^{-(k + k') R}}$$

kein echter, sondern ein unechter Bruch. Es muss also das Product:

$$\frac{k + k'}{k_1 + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_1 + k') R}}{1 - e^{-(k + k') R}},$$

auf Echtheit untersucht werden. Die Entwicklung gibt bei Vernachlässigung der höheren Potenzen:

$$\frac{2 - (k_1 + k') R}{2 - (k + k') R},$$

was allerdings auch noch ein echter Bruch ist, aber bei verschwindendem R nach der Einheit convergirt.

1) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 379. 1879.

2) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 379. 1879.

Die von Hrn. Lommel aufgestellte Ungleichheit $A_1/A > F_1/F$, die für $R=0$ in die Gleichheit übergeht, besagt also nur, dass das Verhältniss der in verschwindend dünnen Schichten absorbirten Lichtmengen grösser ist als das Verhältniss der Intensitäten des Fluorescenzlichtes bei nicht verschwindend dünnen Schichten, denselben aber bei ebenfalls verschwindend dünnen Schichten gleich wird; ein Resultat, das auch ohne Rechnung aus einfachen Betrachtungen leicht abzuleiten ist.

Allein abgesehen von dem erwähnten allerdings unbedeutenden Rechnungsfehler bin ich mit dem Gedankengang des Hrn. Lommel in den Abschnitten 10 und 11 und somit auch mit den aus den Formeln gezogenen Folgerungen nicht einverstanden.

Wenn wir in Betreff der optischen Deutlichkeit das Absorptionsspectrum mit dem Fluorescenzspectrum vergleichen wollen, so müssen wir das Verhältniss der Lichtstärken im ersteren dem Verhältniss der Lichtstärken im letzteren gegenüberstellen. Nun ist aber die Lichtstärke im Absorptionsspectrum die des durchgegangenen und nicht, wie Hr. Lommel annimmt, die des absorbirten Lichtes. Es gestalten sich somit die Betrachtungen, die in meiner Abhandlung¹⁾ an Stelle des Abschnittes, den ich zu streichen bitte, einzuschalten wären, folgendermassen:

Die Lichtmenge Eins wird infolge der Absorption in zwei Schichten von der Dicke R und den Extinctionscoëfficienten k und k_1 , wobei $k_1 > k$, reducirt auf die durchgegangenen Lichtmengen:

$$D = e^{-kR} \quad \text{und} \quad D_1 = e^{-k_1R},$$

und wir haben somit das Verhältniss:

$$\frac{D}{D_1} = \frac{e^{-kR}}{e^{-k_1R}} = e^{(k_1 - k)R};$$

dies ist zu vergleichen mit dem Verhältniss der Intensitäten an zwei Stellen des fluorescirenden Spectrums²⁾:

$$\frac{F_1}{F} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{k + k'}{k_1 + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_1 + k')R}}{1 - e^{-(k + k')R}}.$$

1) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 379. 1879.

2) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 379. 1879. und 10. p. 633. 1880.

Wir haben in beiden Gleichungen den grösseren Werth in den Zähler gesetzt, vergleichen also miteinander die unechten Brüche.

Lassen wir nun R von Null bis ins Unendliche wachsen, so nimmt D/D_1 von Eins bis ins Unendliche zu, F_1/F hingegen von k_1/k bis $(k_1/k) \cdot (k + k'/k_1 + k')$ ab. Bei ganz dünnen Schichten sind also die Intensitätsunterschiede schroffer im Fluorescenzspectrum als im Absorptionsspectrum; nimmt dann R zu, so gelangen wir zu einem Punkte, wo das Verhältniss der beiden gleich ist, bei weiterem Wachsen von R zeigt dann stets das Absorptionsspectrum schroffere Unterschiede.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass zum Auffinden der Unterschiede im Fluorescenzspectrum eine ganz dünne Schicht genügt, ja sogar einigen Vortheil bietet. Zur Untersuchung des Absorptionsspectrums ist eine ganz dünne Schicht, wie sich das im Grunde von selbst versteht, ungeeignet, da zur Bildung eines Absorptionsstreifens stets eine gewisse Dicke erforderlich ist. Aus dem Umstande, dass beim Absorptionsspectrum mit zunehmender Dicke das Verhältniss der Intensität stets wächst, darf aber nicht geschlossen werden, dass unter allen Umständen eine möglichst dicke Schicht das Studium des Absorptionsspectrums am meisten begünstige, indem, wie Hr. Lommel ganz richtig bemerkt hat, der dunkle Grund schliesslich einen ganzen Theil des Spectrums überzieht und die einzelnen Streifen verschlingt; es ist das unter anderem an der von mir publicirten Darstellung der Absorption im Blattgrün deutlich zu erkennen.¹⁾ Es entspricht deshalb jedem Absorptionsstreifen eine Schichtendicke oder Concentration, bei welcher er am deutlichsten hervortritt; wir finden sie, wenn wir die Dicke wachsen lassen, bis eine weitere Zunahme ein Verschmelzen des Streifens mit dem allgemeinen dunklen Grunde bewirkt. Es ist somit ganz wohl möglich, dass Streifen zuerst im Fluorescenzspectrum entdeckt werden; immer müssen sie aber im Absorptionsspectrum sich auch finden lassen; wenn man die richtige Schichtendicke zur Beobachtung wählt. Diese Folgerungen

1) Hagenbach, Pogg. Ann. 141, Taf. II. Fig. 8. 1870.

passen nicht mehr ganz für das brechbarere Ende des Spectrums, wo die verhältnissmässig schwache Wirkung auf die Retina das Auffinden der Absorptionsstreifen mit dem Auge erschwert, während andererseits die oft sehr starke Fluorescenzerregung auch die Unterschiede in derselben deutlich hervortreten lässt.

Soviel über meine Auffassung des Zusammenhanges vom Absorptionsspectrum und fluorescirendem Spectrum.

Bis dahin habe ich von den bei Anstellung der Versuche Einfluss ausübenden Nebenumständen gesprochen; es bleibt mir übrig, einiges über die Hauptsache, nämlich über die allgemeine Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes zu sagen.

Ich habe zur Abklärung meines Urtheiles in dieser Frage aufs neue eine Reihe von Versuchen angestellt, bei der Erregung das Sonnenlicht, das electrische Licht und das Licht der Natriumflamme verwandt und damit theils meine früheren Versuche, theils die von den Hrn. Lommel und Lubarsch angestellten wiederholt; infolge dessen sehe ich mich keineswegs veranlasst, meine frühere Behauptung der Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes für alle von mir untersuchten Körper zu modificiren.

In einigen Fällen existirt ein bestimmter Widerspruch zwischen dem, was die anderen Herren, und dem, was ich gesehen habe.

So behauptet Hr. Lommel, dass man bei Anwendung complementär gefärbter Gläser die durch das rothe Glas erzeugte Fluorescenz ganz deutlich durch das grüne Glas sehe. Ich habe diesen Versuch oft wiederholt und verschiedenen wissenschaftlichen Freunden gezeigt, und nie war es mir möglich durch Zerstreung an einer fluorescirenden Substanz das durch das rothe Glas gegangene Licht so umzuändern, dass es dann auch durch das grüne Glas ging; falls bei Zerstreung an einer ohne Fluorescenz reflectirenden Substanz nichts durchging.

Aehnliches gilt für das Uebergreifen des abgeleitenden Spectrums über das abgelenkte, welches die Hrn. Lommel und Lubarsch beim Naphthalinroth beobachtet haben,

während meine Versuche mich das nicht erkennen liessen; sowie für die von mir bei Naphthalinroth stets wahrgenommene, von Hrn. Lommel aber nicht zugegebene, sehr deutliche Reduction des Fluorescenzspectrums auf der brechbaren Seite, wenn man bei der Erregung von dem brechbaren violetten, blauen oder grünen Licht über *D* zu dem weniger brechbaren gelben oder rothen Lichte unterhalb *D* übergeht; was für mich ein Hauptbeweis für das Stokes'sche Gesetz ist.

Ebenso war es mir nicht möglich, den Versuch von Lubarsch¹⁾ zu bestätigen, bei welchem die spectralische Zerlegung des erregenden Lichtes mit absorbirenden Medien combinirt wurde, wie das folgende zeigt:

Ich projecirte auf die freie Oberfläche der in einem Glastrog enthaltenen Lösung von Naphthalinroth ein scharfes Spectrum; darauf brachte ich ein grünes Glas vor die Spalte, wodurch das fluorescirende Spectrum auf der unteren (weniger brechbaren) Seite reducirt wurde. Nun wurde ein dunkler Schirm mit scharfem Rand von der brechbaren Seite des Spectrums so weit vorgeschoben, bis gerade das ganze fluorescirende Spectrum abgeschnitten war und ein kleines Zurrückrücken des Schirmes Fluorescenzlicht auf der Flüssigkeitsoberfläche erkennen liess. Darauf nahm ich das grüne Glas von der Spalte weg, wodurch natürlich wieder das von den wenig brechbaren Strahlen erregte Fluorescenzlicht sichtbar wurde, dasselbe verschwand jedoch vollkommen, sobald ich das gleiche grüne Glas vor das auf die Flüssigkeitsoberfläche gerichtete Auge hielt; es war mir also so nicht möglich, mit Hülfe einer fluorescirenden Flüssigkeit Licht, welches wegen der zu geringen Brechbarkeit vom grünen Glas absorbirt wurde, in solches umzuwandeln, welches das grüne Glas durchsetzte.

Nicht so bestimmt wie in den genannten Fällen zeigt sich der Widerspruch zwischen dem, was die anderen Herren, und dem was ich gesehen, bei einigen anderen Versuchen.

So gebe ich zu, dass in der durch die Natriumflamme hervorgerufenen Fluorescenz auch etwas grünes Licht sein

1) Lubarsch, Wied. Ann. 11. p. 68. 1880.

kann, aber nur insofern als die Natriumflamme kein homogenes gelbes Licht enthält; ich füge in dieser Hinsicht noch die Bemerkung bei, dass die Natriumflamme stets das von der Verbrennung des Leuchtgases herrührende Kohlenstoffspectrum zeigt, wovon man sich sehr leicht überzeugen kann, wenn man durch ein Prisma mit gerader Durchsicht nach einer vor dunklem Hintergrunde brennenden Natriumflamme sieht.

Auch in Betreff der mit reinen Spectralfarben erzeugten Fluorescenz gebe ich zu, dass wenn man z. B. homogenes Licht aus der Gegend von *D* mit einer Spalte aus dem Spectrum herausschneidet und zur Erregung des Naphthalinrothes verwendet, unter Umständen grünes Licht mit Hülfe des Spectralapparates im Fluorescenzlicht gefunden werden kann. Allein nach allen meinen, in mannigfacher Weise modificirten Versuchen zeigt sich dasselbe um so besser, je unreiner das Spectrum ist, und tritt in dem Maasse zurück, als die Vorsichtsmaassregeln zur Reinigung des Spectrums verschärft werden. Auch leugne ich nicht, dass die durch Dispersion an Collimatorlinse und Prisma erzeugte Aureole störend bei der Beobachtung wirken kann, doch ist dieser Umstand nicht im Stande, meine Bedenken gegen die Lommel'sche Auffassung zu heben. Bei der Beurtheilung dieser Verhältnisse ist noch folgendes in Betracht zu ziehen. Mit dem Auge können wir nie entscheiden, ob Licht vorhanden ist oder nicht, sondern nur ob die vorhandene Lichtmenge noch im Stande ist, einen Eindruck auf die Netzhaut hervorzurufen. Nun ist leicht begreiflich, dass die gleiche absolute Lichtmenge schwach oder gar nicht wahrgenommen werden kann, je nachdem sie auf eine kleinere oder grössere Fläche der Netzhaut ausgebreitet wird. Wenn nun etwas schwaches Licht, das spectralisch beobachtet sich von *D* bis gegen das Violette erstreckt, auf Naphthalinroth wirkt, so wird dasselbe zum grösssten Theil in solches umgewandelt, das im Spectrum eine viel kürzere Strecke einnimmt und dadurch verhältnissmässig intensiver auf eine bestimmte Stelle der Retina einwirken kann; es ist das die Erscheinung, die ich früher¹⁾ als Zusammen-

1) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 388. 1879.

ziehung des Spectrums beschrieben habe. Es ist deshalb sogar möglich, dass das Fluorescenzlicht im Spectrum gerade noch wahrnehmbar wird, wenn das diese Fluorescenz erzeugende Licht infolge seiner grösseren Zerstreuung im Spectralapparat unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit fällt. Die Menge des grünen Lichtes, das als Beweis für die Abweichung vom Stokes'schen Gesetze dienen soll, ist so ausserordentlich gering und nur für ein sehr empfindliches Auge wahrnehmbar, dass man berechtigt ist, bei der Aufsuchung der erregenden Ursache ebenso minutiös zu Werke zu gehen. Ich kann mich deshalb nicht dazu verständigen, in den erwähnten Fällen den schwachen Schimmer von grünem Licht aus gelbem entstehen zu lassen und damit für wenige Körper eine Ausnahme aufzustellen, so lange noch eine andere Erklärungsweise mir zulässig scheint.

Auch diese Bemerkungen kann ich wie die frühere Abhandlung mit dem Satze schliessen, dass einstweilen, natürlich für mich, kein Grund vorliegt, das Stokes'sche Gesetz zu verwerfen, und dass auch die von Lommel gegebene Einteilung der fluorescirenden Körper auf keinem wesentlich verschiedenen Verhalten derselben beruhe. Ich sagte schon früher und sage jetzt wieder „einstweilen“, das Stokes'sche Gesetz ist ein empirisches Naturgesetz und muss deshalb weichen, sobald Versuche in schlagender unzweideutiger Weise auch nur bei einem einzigen Körper die Unrichtigkeit desselben darlegen; nach meiner Ansicht thun das die Versuche der Hrn. Lommel und Lubarsch nicht. Hoffentlich werden noch andere Forscher mit neuen Methoden sich an die gleichen Aufgaben machen und dadurch weitere Aufklärung bringen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass ich es nicht wage, die Versuche des Hrn. Lamansky¹⁾, der die absolute Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes dargethan zu haben glaubt, als einen neu hinzutretenden Beweis für meine Auffassung hervorzuheben; aus den Zahlen, soweit sie publicirt sind, geht zwar deutlich hervor, dass die Brechbarkeit durch die

1) Lamansky, Compt. rend. 88. p. 1192—94. 1879. Wied. Ann. 8. p. 624. 1879; 11. p. 908. 1880.

Fluorescenz vermindert werden kann, eine Thatsache, die niemand bezweifelt; um auch zu beweisen, dass das Umgekehrte nicht stattfindet, hätte, wie mir scheint, das gesammte erregende Licht innerhalb der Grenzen des vollständigen Fluorescenzspectrums genommen werden müssen, was nicht geschah.

Basel, Mitte October 1882.

IV. Die Isogyrenfläche der doppelbrechenden Krystalle; allgemeine Theorie der Curven gleicher Schwingungsrichtung; von E. Lommel.

(Aus den Sitzungsberichten der physikal.-medicin. Societät zu Erlangen vom 17. Juli 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die Erscheinung, welche eine Krystallplatte im convergenten polarisirten Lichte darbietet, ist erschöpfend charakterisirt durch zwei das Gesichtsfeld durchziehende Systeme krummer Linien: die Curven gleichen Gangunterschiedes, deren jede durch alle jene Punkte des Gesichtsfeldes geht, von welchen die beiden durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen mit gleichen Gangunterschieden zum Auge gelangen, und die Curven gleicher Schwingungsrichtung, welche alle Punkte des Gesichtsfeldes verbinden, von denen die Strahlen mit der nämlichen Schwingungsrichtung ausgehen. Während erstere bei Anwendung von weissem Licht in ihrer ganzen Erstreckung die nämliche Interferenzfarbe zeigen und daher isochromatische Linien oder Isochromaten genannt werden, geben letztere, welche man passend isogyrische Linien oder Isogyren nennen kann, zu den „farblosen“ Büscheln Anlass, welche im Polarisationsbilde die Farbenringe durchsetzen.

Die Isogyren bieten, wie die Isochromaten, je nach der Richtung, nach welcher die Krystallplatte geschnitten ist, die mannigfachsten Gestaltungen dar. Sie sind bisher jedoch nur für den speciellen Fall, in welchem sie am auffallendsten in

die Erscheinung treten, nämlich für senkrecht zur Mittellinie der optischen Axen geschnittene Platten eingehender untersucht worden.¹⁾

Als ein Fortschritt in der Theorie der Farbenringe der Krystalle ist die Einführung der isochromatischen Fläche durch Bertin²⁾ anzusehen, welche durch eine mit der Oberfläche der Platte parallele Ebene geschnitten in den Durchschnittenfiguren die isochromatischen Curven liefert. Indem diese Fläche alle unzähligen Einzelfälle unter einem einheitlichen Bilde zusammenfasst, lässt sie die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, soweit die isochromatischen Linien in Frage kommen, mit einem Blick übersehen.

Um den bequemen Ueberblick über die Erscheinungen vollständig zu machen, muss aber dieser Fläche eine zweite an die Seite treten, welche in ähnlicher Weise als Schnittfiguren mit der Krystalloberfläche die Curven gleicher Schwingungsrichtung ergibt. Die Ermittlung dieser Iso-gyrenfläche soll nun die nächste Aufgabe der gegenwärtigen Abhandlung bilden; weiterhin sollen die wichtigsten Specialfälle aus ihr abgeleitet, der Discussion unterworfen und mit der Erfahrung verglichen werden.

I.

Die mittlere Elasticitätsaxe des Krystalls sei die y -Axe, die Halbirungslinie des spitzen Winkels 2δ der beiden optischen Axen die z -Axe eines Systems rechtwinkliger Raum-coordinaten. Damit die durch den Anfangspunkt gelegten Ebenen:

$$x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma = 0,$$

$$x \cos \alpha' + y \cos \beta' + z \cos \gamma' = 0$$

je durch eine der beiden optischen Axen gehen, muss:

$$\cos \alpha = \sin \beta \cos \delta, \quad \cos \gamma = -\sin \beta \sin \delta,$$

$$\cos \alpha' = \sin \beta' \cos \delta, \quad \cos \gamma' = \sin \beta' \sin \delta$$

gesetzt werden. Demnach sind:

1) Müller, Pogg. Ann. 44. p. 273. 1838. Lommel, Pogg. Ann. 120. p. 69. 1863. Kurz, Schlämilch's Zeitschr. f. Math. u. Phys. 15. p. 209. 1870.

2) Bertin, Compt. rend. 52. p. 1213. 1861. Ann. de chim. et de phys. 68. p. 57. 1861.

$$(1) \quad A = x \sin \beta \cos \delta + y \cos \beta - z \sin \beta \sin \delta = 0,$$

$$(2) \quad A' = x \sin \beta' \cos \delta + y \cos \beta' + z \sin \beta' \sin \delta = 0$$

die Gleichungen zweier durch die beiden optischen Axen gelegter Ebenen, deren Schnittlinie wir als die Normale einer im Krystall sich fortpflanzenden Welle betrachten. Die beiden zu dieser Fortpflanzungsrichtung gehörigen Schwingungsebenen sind alsdann die Halbirungsebenen des von den Ebenen A und A' gebildeten Winkels und seines Nebenwinkels und werden daher durch die Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} A - A' = (\sin \beta - \sin \beta') \cos \delta \cdot x + (\cos \beta - \cos \beta') y \\ \quad - (\sin \beta + \sin \beta') \sin \delta \cdot z = 0, \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{cases} A + A' = (\sin \beta + \sin \beta') \cos \delta \cdot x + (\cos \beta + \cos \beta') y \\ \quad - (\sin \beta - \sin \beta') \sin \delta \cdot z = 0 \end{cases}$$

dargestellt.

Die beiden Geraden, in welchen diese Ebenen die Austrittsfläche des Krystalles schneiden, geben die Schwingungsrichtungen an, welche dem Punkte x, y, z der letzteren zugehören. Die Gleichung dieser Krystalloberfläche sei:

$$(5) \quad ax + by + cz - e = 0,$$

wo a, b, c die Cosinus der drei Winkel bezeichnen, die ihre Normale mit den drei Coordinatenachsen einschliesst, und e ihren Abstand von dem Anfangspunkt der Coordinaten bedeutet. Dieser Abstand ist nichts anderes als die Dicke der Platte, wenn wir den Coordinatenanfang, als Ausgangspunkt des die Platte durchsetzenden Strahlenkegels, in der Eintrittsfläche liegend annehmen.

Bezeichnet man mit ξ, η, ζ die Coordinaten der letzteren, so liefert ihre Gleichung:

$$(6) \quad a\xi + b\eta + c\zeta = 0$$

mit den Gleichungen der beiden Schwingungsebenen:

$$(7) \quad \begin{cases} (\sin \beta - \sin \beta') \cos \delta \cdot \xi + (\cos \beta - \cos \beta') \eta \\ \quad - (\sin \beta + \sin \beta') \sin \delta \cdot \zeta = 0, \end{cases}$$

$$(8) \quad \begin{cases} (\sin \beta + \sin \beta') \cos \delta \cdot \xi + (\cos \beta + \cos \beta') \eta \\ \quad - (\sin \beta - \sin \beta') \sin \delta \cdot \zeta = 0 \end{cases}$$

combinirt, zwei Gerade, welche mit dem zu dem Punkte x, y, z der Austrittsfläche gehörigen Schwingungsrichtungen parallel sind.

Trägt man auf einer dieser Geraden, z. B. auf der durch die Gleichungen (6) und (7) bestimmten, vom Anfangspunkte aus eine Strecke = 1 auf, sodass die Coordinaten ξ , η , ζ ihres Endpunktes die Gleichung:

$$(9) \quad \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1$$

erfüllen, so sind ξ , η , ζ die Cosinus der drei Winkel, welche die zugehörige Schwingungsrichtung mit den Coordinatenaxen macht. Nimmt man daher in der Gleichung (7) die Grössen ξ , η , ζ als constant an, so drückt sie die Bedingung aus, der die Winkel β und β' , welche die Richtung der Wellennormale bestimmen, unterworfen sein müssen, damit diese die Austrittsfläche des Krystals in einem Punkte x , y , z treffe, dem jene gegebene Schwingungsrichtung zugehört. Man braucht also nur aus den Gleichungen (1), (2) und (7) die Grössen β und β' zu eliminiren, um eine Gleichung zwischen x , y , z , d. i. die Gleichung einer Fläche zu erhalten, welche im Vereine mit (5) die Reihenfolge aller zu dieser Schwingungsrichtung gehörigen Punkte bestimmt. Diese Fläche ist demnach die gesuchte Isogyrenfläche, welche in jedem Falle die Curven gleicher Schwingungsrichtung als Durchschnittslinien auf die Krystalloberfläche zeichnet.

Man findet aber aus den Gleichungen (1) und (2), indem man sie nach β und β' auflöst:

$$\begin{aligned} \sin \beta &= \frac{y}{\sqrt{y^2 + (x \cos \delta - z \sin \delta)^2}}, \\ \cos \beta &= -\frac{x \cos \delta - z \sin \delta}{\sqrt{y^2 + (x \cos \delta - z \sin \delta)^2}}, \\ \sin \beta' &= \frac{y}{\sqrt{y^2 + (x \cos \delta + z \sin \delta)^2}}, \\ \cos \beta' &= -\frac{x \cos \delta + z \sin \delta}{\sqrt{y^2 + (x \cos \delta + z \sin \delta)^2}}. \end{aligned}$$

Führt man diese Ausdrücke in die Gleichung (7) ein, so erhält man zunächst die Gleichung:

$$\begin{aligned} &[(\eta x - \xi y) \cos \delta + (\zeta y - \eta z) \sin \delta] \sqrt{y^2 + (x \cos \delta + z \sin \delta)^2} \\ &= [(\eta x - \xi y) \cos \delta - (\zeta y - \eta z) \sin \delta] \sqrt{y^2 + (x \cos \delta - z \sin \delta)^2}, \end{aligned}$$

oder, wenn man die Wurzeln wegschafft und in geeigneter Weise reducirt:

$$\begin{aligned} & ((x - \xi y)^2 \cos^2 \delta + (\zeta y - \eta z)^2 \sin^2 \delta) x z \\ & + (\eta x^2 \cos^2 \delta + y^2 + z^2 \sin^2 \delta) (\eta x - \xi y) (\zeta y - \eta z) = 0. \end{aligned}$$

Anders zusammengefasst, schreibt sich dieselbe auch so:

$$\begin{aligned} & ((\eta x - \xi y) x \cos^2 \delta + (\zeta y - \eta z) z \sin^2 \delta) ((\eta x - \xi y) z + (\zeta y - \eta z) x) \\ & + (\eta x - \xi y) (\zeta y - \eta z) y^2 = 0, \end{aligned}$$

und da sich jetzt der Factor y loslöst, so ergibt sich die Gleichung der Isogyrenfläche in folgender Gestalt:

$$\begin{aligned} (J) \quad & (\eta x - \xi y) (\zeta x - \xi z) x \cos^2 \delta + (\eta x - \xi y) (\zeta y - \eta z) y \\ & + (\zeta y - \eta z) (\zeta x - \xi z) z \sin^2 \delta = 0, \end{aligned}$$

oder noch übersichtlicher:

$$(J_1) \quad \frac{x \cos^2 \delta}{\zeta y - \eta z} + \frac{y}{\zeta x - \xi z} + \frac{z \sin^2 \delta}{\eta x - \xi y} = 0.$$

Zu derselben Gleichung wird man geführt, wenn man von der Gleichung (8) statt von der Gleichung (7) ausgeht.

Die Isogyrenfläche ist hiernach eine Kegelfläche dritter Ordnung, welche durch das Linienpaar:

$$y = 0, \quad z = \pm x \operatorname{ctg} \delta,$$

d. i. durch die beiden optischen Axen hindurchgeht. Ausserdem nimmt sie noch die mit der Schwingungsrichtung parallele Gerade:

$$\zeta y - \eta z = 0, \quad \zeta z - \xi x = 0, \quad \eta x - \xi y = 0,$$

sowie deren Projectionen auf die drei Coordinatenebenen:

$$\begin{aligned} x = 0, \quad \zeta y - \eta z = 0, \quad y = 0, \quad \zeta x - \xi z = 0, \\ z = 0, \quad \eta x - \xi y = 0 \end{aligned}$$

in sich auf.

Für einaxige Krystalle ($\delta = 0$) zerfällt die Isogyrenfläche in eine durch die optische Axe und die Schwingungsrichtung gelegte Ebene

$$\eta x - \xi y = 0$$

für die extraordinären, und einen Kegel zweiten Grades

$$x(\zeta x - \xi z) + y(\zeta y - \eta z) = 0$$

für die ordinären Strahlen.

Die Isogyrenfläche ist nun allerdings kein festes, nur von den optischen Constanten des Krystalls abhängiges Gebilde; ihre jeweilige Gestalt ist vielmehr, vermöge der Gleichung (6), von der Richtung der Krystalloberfläche abhängig.

Nichtsdestoweniger bietet sie den Vortheil, dass durch ihre Einführung alle Einzelfälle von der einzigen Gleichung (J) umfasst werden, welche mit der Gleichung (5) der Austrittsfläche combinirt und unter Berücksichtigung der Relationen (6) und (9) die Gleichung der Isogyren in jedem Fall in übersichtlicher Form liefert.

Die so gewonnene Curvengleichung gibt zunächst die Isogyre nicht in der Gestalt, welche sie nach dem Austritt der Strahlen dem Auge darbietet, sondern vielmehr so, wie sie durch den innerhalb des Krystalls verlaufenden Strahlenkegel auf die Innenseite der Austrittsfläche gezeichnet wird. Aus diesem Bilde könnte nun unter Anwendung der Gesetze der Doppelbrechung jene Gestalt mit aller Strenge hergeleitet werden. Man kann sich jedoch von der Form der gesehenen Isogyren auch durch folgendes für die Praxis genügendes Annäherungsverfahren Rechenschaft geben. Die beiden Wellen, deren gemeinschaftliche Normale innerhalb des Krystalls mit der Normalen der Austrittsfläche den Winkel ϱ bildet, schreiten nach dem Austritte in zwei verschiedenen, aber nur wenig voneinander abweichenden Richtungen fort. Vernachlässigt man den kleinen Winkel, den ihre Normale jetzt miteinander bilden, und nimmt an, dass der Austritt in einer einzigen mittleren Richtung nach dem gewöhnlichen Brechungsgesetz erfolge, so bestimmt sich der Winkel ε , den dieselbe mit dem Lothe der Austrittsfläche bildet, durch die Gleichung:

$$\sin \varepsilon = \mu \sin \varrho,$$

wenn μ einen geeignet zu wählenden constanten mittleren Brechungscoefficienten bezeichnet. Ist aber r die Entfernung eines Punktes einer inneren Isogyre von der Mitte des Gesichtsfeldes, und e die Dicke der Platte, so ist:

$$\operatorname{tg} \varrho = \frac{r}{e};$$

bezeichnet ebenso r' den Radius vector des entsprechenden Punktes der gesehenen Isogyre, so ist:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{r'}{e}.$$

Sind nun die Winkel ϵ und ρ so klein, dass man ihre Tangenten mit den Sinus vertauschen kann, so hat man:

$$r' = \mu r.$$

Insoweit also die angegebenen Vernachlässigungen zugelassen werden, erscheint die gesehene Isogyre der inneren ähnlich, und zwar derart, dass ihre Dimensionen zu den entsprechenden der letzteren im Verhältniss von $\mu:1$ stehen.

Die Krystallplatte befinde sich in einem Polarisationsapparat für convergentes Licht (in einer Turmalinzange, oder in einem Polarimikroskop), dessen zwei Schwingungsrichtungen die Azimute β und γ einnehmen. Die eine Axe des in der Krystalloberfläche gelegenen Coordinatensystems, auf welches die Isogyren bezogen sind, liege im Azimut χ , und demnach die zu einer beliebigen Isogyre gehörigen beiden Schwingungsrichtungen, welche mit dieser Coordinatenaxe die Winkel φ und ψ bilden, in den Azimuten $\varphi + \chi$ und $\psi + \chi$. Alsdann sind:

$$A \cdot \cos(\varphi + \chi - \beta) \cos(\varphi + \chi - \gamma) \cdot \sin qt$$

$$\text{und: } A \cos(\psi + \chi - \beta) \cos(\psi + \chi - \gamma) \sin(qt + \vartheta),$$

die Ausschläge der beiden Schwingungsbewegungen, welche in dem betrachteten Punkte des Gesichtsfeldes zur Interferenz kommen. In diesen Ausdrücken bezeichnet A die Amplitude des ursprünglich einfallenden Lichtes, t die laufende Zeit, q die Grösse $2\pi v/\lambda$, wo v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im leeren Raum, und λ die Wellenlänge des zunächst homogen gedachten Lichtes bedeutet, und endlich ϑ den Phasenunterschied der beiden interferirenden Wellen.

Für homogenes Licht ergibt sich nun hieraus als Lichtstärke der resultirenden Bewegung:

$$A^2 (\cos^2(\varphi + \chi - \beta) \cos^2(\varphi + \chi - \gamma) + \cos^2(\psi + \chi - \beta) \cos^2(\psi + \chi - \gamma)) \\ + 2A^2 \cos(\varphi + \chi - \beta) \cos(\varphi + \chi - \gamma) \cos(\psi + \chi - \beta) \cos(\psi + \chi - \gamma) \cos \vartheta.$$

Ist das einfallende Licht zusammengesetzt, z. B. weiss, so hat man für jeden seiner homogenen Bestandtheile den vorstehenden Ausdruck zu bilden und alle diese Ausdrücke zu summiren. Man erhält so die Intensität:

$$(\cos^2(\varphi + \chi - \beta) \cos^2(\varphi + \chi - \gamma) + \cos^2(\psi + \chi - \beta) \cos^2(\psi + \chi - \gamma)) \Sigma A^2 \\ + 2 \cos(\varphi + \chi - \beta) \cos(\varphi + \chi - \gamma) \cos(\psi + \chi - \beta) \cos(\psi + \chi - \gamma) \Sigma A^2 \cos \vartheta,$$

wo sich die Summenzeichen Σ über alle vorkommenden verschiedenen Werthe der Wellenlänge λ erstrecken.

Der Phasenunterschied ϑ aber stellt sich wie folgt dar:

$$\vartheta = 2\pi \frac{e}{\lambda} u,$$

wenn u eine von den optischen Constanten des Krystalls und von der Lage des betrachteten Punktes im Gesichtsfelde abhängige Grösse bezeichnet. Je grösser nun eu im Verhältniss zur Wellenlänge λ ist, desto häufiger wird $\cos \vartheta$, wenn λ alle den verschiedenfarbigen Strahlen des Spectrums entsprechenden Werthe durchläuft, alle möglichen Werthe zwischen -1 und $+1$ annehmen, und desto kleiner wird die Summe $\Sigma A^2 \cos \vartheta$ im Vergleiche mit der Summe ΣA^2 ausfallen. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn u nicht Null, und die Dicke e der Platte im Verhältniss zu λ genügend gross ist. Für dicke Platten und weisses Licht stellt sich daher, wenn wir $\Sigma A^2 = 1$ setzen, die Lichtstärke wie folgt dar:

$$(L) \quad L = \cos^2(\varphi + \chi - \beta) \cos^2(\varphi + \chi - \gamma) + \cos^2(\psi + \chi - \beta) \cos^2(\psi + \chi - \gamma),$$

d. h. sie ist die nämliche, als ob zwischen den beiden Wellen gar keine Interferenz stattfände, sie ist nicht mehr von deren Gangunterschieden, sondern nur noch von ihren Polarisationsverhältnissen abhängig. Das Bild enthält also in diesem Falle keine isochromatischen Curven, sondern zeigt nur noch in farbloser Schattirung die Isogyren und ist daher zur ungestörten Beobachtung der letzteren besonders geeignet.

Die bis hierher entwickelte allgemeine Theorie der Isogyren soll nun im Folgenden auf die wichtigeren Specialfälle in Anwendung gebracht werden.

II.

Die Krystalloberfläche sei mit der Ebene der optischen Axen parallel. Alsdann hat man:

$$a = 0, \quad b = 1, \quad c = 0, \quad y = e, \quad \eta = 0,$$

und die Gleichung der Isogyren ergibt sich in folgender Gestalt:

$$(10) \quad (\xi \cos^2 \delta \cdot x - \zeta \sin^2 \delta \cdot z) (\xi z - \zeta x) = e^2 \xi \zeta,$$

welche sofort erkennen lässt, dass jede Isogyre eine Hyperbel ist, deren beide Asymptoten durch die Gleichungen:

$$(11) \quad \xi z - \zeta x = 0, \quad \text{und:}$$

$$(12) \quad \xi \cos^2 \delta \cdot x - \zeta \sin^2 \delta \cdot z = 0$$

gegeben sind.

Die Gleichung (10) ändert sich nicht, wenn man in ihr:

$$\zeta \sin^2 \delta \text{ statt } \xi \text{ und } \xi \cos^2 \delta \text{ statt } \zeta$$

setzt. Die Grössen ξ und ζ geben aber die eine der beiden Schwingungsrichtungen an, welche der Hyperbel (10) zugehören, denn sie sind resp. der Cosinus und der Sinus des Winkels φ , den diese Schwingungsrichtung mit der positiven x -Axe einschliesst, sodass:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\zeta}{\xi}$$

ist. Die eben bemerkte Vertauschbarkeit lehrt demnach, dass die andere derselben Hyperbel entsprechende Schwingungsrichtung mit der x -Axe den Winkel ψ bildet, welcher durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\xi}{\zeta} \cdot \frac{\cos^2 \delta}{\sin^2 \delta}, \quad \text{oder:}$$

$$(13) \quad \operatorname{tg} \psi = \operatorname{ctg}^2 \delta \cdot \operatorname{ctg} \varphi,$$

bestimmt wird, und man sieht zugleich, dass die Asymptoten einer jeden Hyperbel mit den beiden ihr zugehörigen Schwingungsrichtungen parallel laufen.

Führt man den Winkel φ , durch welchen ja vermöge Gleichung (13) der Winkel ψ mitbestimmt ist, in die Hyperbelgleichung (10) ein, so lässt sich dieselbe leicht auf folgende Form bringen:

$$(14) \quad -x^2 \cos^2 \delta + \frac{1 + \cos 2\delta \cos 2\varphi}{\sin 2\varphi} xz - z^2 \sin^2 \delta = e^2.$$

Da diese Gleichung sich nicht ändert, wenn man φ mit $-\varphi$, und gleichzeitig x mit $-x$, oder z mit $-z$ vertauscht, so erkennt man, dass, während die der Schwingungsrichtung φ entsprechende Hyperbelschaar den ersten und dritten Quadranten ausfüllt, eine gleiche mit dieser in Bezug auf die Coordinatenachsen symmetrische Hyperbelschaar mit der Schwingungsrichtung $-\varphi$ den zweiten und vierten Quadranten einnimmt.

Transformirt man vorstehende Gleichung zu den Hauptaxen, indem man:

$$x = x' \cos \alpha - z' \sin \alpha, \quad z = x' \sin \alpha + z' \cos \alpha$$

setzt, so ergibt sich der zwischen 45° und 90° liegende Winkel α , den die reelle Axe einer jeden Hyperbel der ersten Schaar mit der ursprünglichen x -Axe einschliesst, aus der Gleichung:

$$(15) \quad \operatorname{tg} 2\alpha = -\frac{1 + \cos 2\delta \cos 2\varphi}{\cos 2\delta \sin 2\varphi},$$

und ihre auf die Axen reducirte Gleichung nimmt die folgende Gestalt an:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\sqrt{1 + \cos^2 2\delta + 2 \cos 2\delta \cos 2\varphi} - \sin 2\varphi) x'^2 \\ - (\sqrt{1 + \cos^2 2\delta + 2 \cos 2\delta \cos 2\varphi} + \sin 2\varphi) z'^2 = 2e^2 \sin 2\varphi, \end{array} \right.$$

oder auch, wenn man statt des Winkels φ lieber den gemäss (15) davon abhängigen Winkel α als veränderlichen Parameter einführt:

$$(16_a) \quad x'^2 \cos(\alpha + \delta) \cos(\alpha - \delta) - z'^2 \sin(\alpha + \delta) \sin(\alpha - \delta) = -e^2 \cos 2\alpha.$$

Es ergibt sich sonach, dass die reelle Halbaxe a und die imaginäre Halbaxe b der zu dem Werthe φ oder α gehörigen Hyperbel resp. durch die Ausdrücke:

$$(17) \quad a^2 = \frac{2e^2 \sin 2\varphi}{\sqrt{1 + \cos^2 2\delta + 2 \cos 2\delta \cos 2\varphi} - \sin 2\varphi},$$

$$(18) \quad b^2 = \frac{2e^2 \sin 2\varphi}{\sqrt{1 + \cos^2 2\delta + 2 \cos 2\delta \cos 2\varphi} + \sin 2\varphi},$$

oder einfacher durch:

$$(17_a) \quad a^2 = -\frac{e^2 \cos 2\alpha}{\cos(\alpha + \delta) \cos(\alpha - \delta)},$$

$$(18_a) \quad b^2 = -\frac{e^2 \cos 2\alpha}{\sin(\alpha + \delta) \sin(\alpha - \delta)},$$

dargestellt sind. Für $\varphi = 0$ wird $\psi = 90^\circ$, $\alpha = 45^\circ$, $a = b = o$, und die Hyperbeln ziehen sich, wie zu erwarten, auf die beiden ursprünglichen Coordinatenachsen zurück.

Der Winkel zwischen den Asymptoten der Hyperbel, oder, was dasselbe ist, der Winkel zwischen den beiden ihr zugehörigen Schwingungsrichtungen bestimmt sich, wie aus Gleichung (13) leicht folgt, aus:

$$(19) \quad \operatorname{tg}(\psi - \varphi) = \frac{2 \cos(\varphi + \delta) \cos(\varphi - \delta)}{\sin 2\varphi}$$

oder auch aus:

$$(19_a) \quad \cos(\psi - q) = -\frac{\cos 2\alpha}{\cos 2\delta};$$

er wird $= 0$, wenn $q = \psi = \alpha = \pm (90 - \delta)$ ist.

Betrachtet man in Gleichung (17_a) die Grösse a als Radius vector einer Curve und α als den zugehörigen Polarwinkel, so stellt sie in Polarcoordinaten den Ort der Scheitel aller Hyperbeln, oder die Scheitelcurve der Hyperbelschaar vor. Diese Curve, deren Gleichung in Orthogonalcoordinaten sich wie folgt gestaltet:

$$(20) \quad (x^2 \cos^2 \delta - z^2 \sin^2 \delta)(x^2 + z^2) + e^2(x^2 - z^2) = 0,$$

ist von der vierten Ordnung; sie besitzt im Coordinatenanfang einen Doppelpunkt, in welchem sie von den beiden Geraden:

$$z = \pm x$$

berührt wird, und hat die beiden optischen Axen:

$$z = \pm x \operatorname{ctg} \delta$$

zu Asymptoten. Nur wenn δ seinen Grenzwert 45° erreicht, reducirt sich die Scheitelcurve auf die beiden Geraden:

$$z = \pm x,$$

welche unter 45° zu den Coordinatenachsen geneigt sind, d. i. auf die optischen Axen selbst, und gleichzeitig wird:

$$\psi = 90^\circ - q, \quad a^2 = \frac{e^2 \sin 2q}{\sin^2(45^\circ - q)}, \quad b^2 = \frac{e^2 \sin 2q}{\cos^2(45^\circ - q)}.$$

Zur weiteren Charakteristik unserer Hyperbelschaar sei noch bemerkt, dass die Punkte, in welchen die Hyperbeln der x -Axe am nächsten kommen, oder wo ihre Tangenten der x -Axe parallel laufen, auf der Hyperbel:

$$x^2 \cos^2 \delta - z^2 \sin^2 \delta = e^2$$

liegen, diejenigen Punkte aber, in welchen sie der z -Axe am nächsten kommen, auf der Hyperbel:

$$-x^2 \cos^2 \delta + z^2 \sin^2 \delta = e^2.$$

Ferner werden sämtliche Hyperbeln des Systems von der Hyperbel:

$$x^2 \cos^2 \delta - z^2 \sin^2 \delta = e^2 \cos 2\delta$$

rechtwinklig geschnitten. Die drei letztgenannten Hyperbeln haben die beiden optischen Axen zu gemeinschaftlichen Asymptoten.

Um in einem concreten Fall über die Verhältnisse des Hyperbelsystems einen Ueberblick zu gewähren, sind in der folgenden Tabelle für Gyps ($\delta = 28^\circ 45'$) mit den in der

ersten Columne enthaltenen gegebenen Werthen von φ die unter successiver Anwendung der Gleichungen (13), (19_a) und (17_a) berechneten Werthe von ψ , α und a/e zusammengestellt.

Tabelle I.
Gyps. $\delta = 28^\circ 45'$

φ	ψ	α	$\frac{a}{e}$	φ	ψ	α	$\frac{a}{e}$
0°	90° 0'	45° 0'	0,00000	20°	83° 45'	51° 52'	1,2589
2	89 24	45 42	0,30830	30	80 9	55 4	1,8884
4	88 48	46 24	0,44654	40	75 50	57 55	2,9291
6	88 11	47 6	0,56119	50	70 16	60 8	5,5041
8	87 35	47 47	0,66430	60	62 28	61 14	46,7722
10	86 58	48 29	0,76323	61 15'	61 15	61 15	∞

Für einaxige Krystalle ($\delta = 0$) hat man stets $\psi = 90^\circ$, d. h. die Schwingungsrichtung des ausserordentlichen Strahls ist allenthalben der Krystallaxe parallel, und diese ist gemeinschaftliche Asymptote sowohl sämtlicher Hyperbeln als auch ihrer Scheitelcurve:

$$x^2(x^2 + z^2) + e^2(x^2 - z^2) = 0.$$

Die zur optischen Axe parallelen beiden Geraden:

$$x = \pm e$$

begegnen allen Hyperbeln rechtwinklig in den Punkten, wo diese sich der x -Axe am meisten nähern. Hinsichtlich der Lage und Grösse der Hyperbelaxen gelten jetzt die Beziehungen:

$$a = 45^\circ + \frac{1}{2}\varphi, \quad a^2 = \frac{e^2 \sin \varphi}{\sin^2(45 - \frac{1}{2}\varphi)}, \quad b^2 = \frac{e^2 \sin \varphi}{\cos^2(45 - \frac{1}{2}\varphi)}.$$

Nach diesen Formeln ist in der folgenden Tabelle das Hyperbelsystem der einaxigen Krystalle berechnet.

Tabelle II.
Einaxige Krystalle.

φ	a	$\frac{a}{e}$	φ	a	$\frac{a}{e}$
0°	45°	0,00000	30°	60°	1,41421
2	46	0,26893	40	65	1,89707
4	47	0,38726	50	70	2,55903
6	48	0,48317	60	75	3,59554
8	49	0,56864	70	80	5,58244
10	50	0,64828	80	85	11,38620
20	55	1,01962	90	90	∞

Wird nun eine zur Ebene der optischen Axen parallel geschnittene dicke Krystallplatte in einen Polarisationsapparat gebracht, dessen Schwingungsebenen sich rechtwinklig kreuzen, und zwar resp. in den Azimuten $\beta = 0$ und $\gamma = 90^\circ$ sich befinden, so herrscht in jedem Punkte der zur Schwingungsrichtung φ gehörigen Hyperbel die Lichtstärke (siehe oben p. 63):

$$L = \frac{1}{4} \sin^2 2(\varphi + \chi) + \frac{1}{4} \sin^2 2(\psi + \chi),$$

wenn unsere bisherige, zur Mittellinie der optischen Axen senkrecht angenommene x -Axe im Azimute χ liegt.

Bei einaxigen Krystallen, für welche stets $\psi = 90^\circ$ ist, gestaltet sich der Intensitätsausdruck noch einfacher, nämlich so:

$$L = \frac{1}{4} \sin^2 2\chi + \frac{1}{4} \sin^2 2(\varphi + \chi)$$

und zeigt, dass vollkommene Dunkelheit nur eintreten kann, wenn die optische Axe mit einer der beiden Schwingungsrichtungen des Polarisationsapparates zusammenfällt ($\chi = 0$ oder $\chi = 90^\circ$), und zwar nur längs der beiden mit diesen Schwingungsrichtungen übereinstimmenden zu einander senkrechten Durchmesser des Gesichtsfeldes ($\varphi = 0$ oder $\varphi = 90^\circ$). Dreht man aber die Platte aus dieser Stellung um einen kleinen Winkel χ , so ist die Lichtstärke ein Minimum ($= \frac{1}{4} \sin^2 2\chi$), wenn:

$$\sin^2 2(\varphi + \chi) = 0$$

ist, also sowohl längs der Hyperbel $\varphi_1 = -\chi$, als auch längs der Hyperbel $\varphi_2 = 90^\circ - \chi$. Von diesen beiden Hyperbeln, deren Schwingungsrichtungen auf einander senkrecht stehen, ist die erstere, welche sich mit ihren Scheiteln bis nahe zur Mitte des Gesichtsfeldes erstreckt, der Beobachtung zugänglich, die letztere dagegen fällt weit hinaus gegen dessen Grenze und entzieht sich daher der Wahrnehmung.

Diese Folgerungen werden durch die Beobachtung vollkommen bestätigt. Bringt man z. B. eine 5 mm dicke, zur Axe parallel geschnittene Bergkrystallplatte in den Polarisationsapparat, dessen Schwingungsrichtungen zu einander senkrecht gestellt sind, so zeigt sie, wenn ihre optische Axe mit einer dieser beiden Schwingungsrichtungen parallel ist, ein dunkles Kreuz, dessen vier Quadranten sich nach aussen hin ganz allmählich erhellen. Dreht man nun die Platte ein

wenig, so zerbricht das Kreuz in zwei hyperbolische dunkle Schatten, welche sich, wie die Theorie es verlangt, in diejenigen beiden gegenüberliegenden Quadranten zurückziehen, in die bei der Drehung die optische Axe des Krystalles eingetreten ist. Die Beobachtung dieser dunklen Büschel bildet daher ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Lage der optischen Axe bei einer parallel zu dieser geschnittenen Platte eines einaxigen Krystalles.

Diese hyperbolischen Büschel sind, wie zu erwarten, weder vollkommen dunkel, noch scharf gezeichnet, ihre Ränder verlieren sich vielmehr mit sehr allmählicher Schattenabstufung in dem helleren Grunde des Gesichtsfeldes. Letzteres erklärt sich aus dem Umstande, dass beim Uebergang von einer unserer Hyperbeln zu einer benachbarten die Schwingungsrichtung sich nur wenig ändert, oder dass, wenn man so sagen darf, das gegenwärtige Isogyrensystem nur sehr kleine Gradienten besitzt.

Das hierdurch bedingte unscheinbare Aussehen dieser Büschel ist wohl der Grund dafür, dass dieselben bisher übersehen worden oder wenigstens unbeachtet geblieben sind. Abgesehen von ihrem theoretischen Interesse dürften dieselben aber, vermöge der oben gezeigten Anwendung zur Bestimmung der Lage der optischen Axe, auch in experimenteller Hinsicht der Beachtung wohl werth sein.

III.

Steht die Oberfläche des Krystalles senkrecht zur Mittellinie der optischen Axen, so hat man:

$$a = 0, \quad b = 0, \quad c = 1, \quad \zeta = 0, \quad z = e$$

zu setzen und findet die Gleichung der Isogyren sofort in folgender Gestalt:

$$(21) \quad (\eta x - \xi y) (\xi \cos^2 \delta \cdot x + \eta y) - e^2 \xi \eta \sin^2 \delta = 0,$$

welche zeigt, dass jede derselben eine durch die beiden Endpunkte der optischen Axen:

$$y = 0, \quad x = \pm e \operatorname{tg} \delta$$

gehende Hyperbel mit den Asymptoten:

$$(22) \quad \eta x - \xi y = 0$$

und:

$$(23) \quad \xi \cos^2 \delta \cdot x + \eta y = 0$$

- ist. Diese Asymptoten sind parallel mit den beiden der Hyperbel zugehörigen Schwingungsrichtungen. Denn die Gleichung (21) bleibt ungeändert, wenn man in ihr:

$$- \eta \text{ statt } \xi \quad \text{und:} \quad \xi \cos^2 \delta \text{ statt } \eta$$

setzt. Da aber: $\operatorname{tg} \varphi = \frac{\eta}{\xi}$

die eine zur Hyperbel gehörige Schwingungsrichtung angibt, so muss die andere durch:

$$\operatorname{tg} \psi = - \frac{\xi}{\eta} \cos^2 \delta \quad \text{oder durch:}$$

$$(24) \quad \operatorname{tg} \psi = - \cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi$$

gegeben sein.

Der Winkel $\varphi - \psi = 2\mu$ zwischen den Asymptoten (oder den beiden zusammengehörigen Schwingungsrichtungen), welcher durch die Gleichung:

$$(25) \quad \operatorname{tg} (\varphi - \psi) = \operatorname{tg} 2\mu = \frac{\operatorname{tg} \varphi + \cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi}{\sin^2 \delta}$$

bestimmt wird, ist (ausser wenn φ oder ψ Null oder 90° , oder $\delta = 0$ ist) niemals ein Rechter, sondern für zweiaxige Krystalle stets kleiner als 90° . Seinen kleinsten Werth $2\mu_m$ gegeben durch die Gleichung:

$$(26) \quad \operatorname{tg} 2\mu_m = \frac{2 \cos \delta}{\sin^2 \delta} \quad \text{oder:} \quad \operatorname{tg} \mu_m = \cos \delta$$

erreicht er, wenn:

$$(27) \quad \operatorname{tg} \varphi_m = \cos \delta, \quad \operatorname{tg} \psi_m = - \cos \delta$$

ist, also für diejenige Hyperbel, deren reelle Axe in die Ebene der optischen Axen fällt. Dieser kleinste Asymptotenwinkel ist, so lange der Axenwinkel klein ist, sehr nahe ein Rechter, d. h. die Hyperbeln sind nahezu gleichseitig. Er beträgt z. B. $89^\circ 56'$ beim Salpeter ($2\delta = 5^\circ 20'$), beim Aragonit ($2\delta = 18^\circ 18'$) $89^\circ 16'$, beim Glimmer ($2\delta = 45^\circ$) $85^\circ 28'$, beim Gyps ($2\delta = 57^\circ 30'$) $82^\circ 29'$. Da der Winkel δ den Grenzwert 45° niemals überschreitet, so beträgt das absolute Minimum, bis zu welchem $2\mu_m$ herabsinken kann, $70^\circ 31' 47''$.

Aus der Hyperbelgleichung, welcher man nach Einführung des Winkels φ auch die folgende Gestalt:

(28) $x^2 \cos^2 \delta - (\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi) xy - y^2 = e^2 \sin^2 \delta$
 geben kann, findet man:

$$(29) \quad \frac{dy}{dx} = \frac{2x \cos^2 \delta - (\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi) y}{2y + (\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi) x}.$$

Hieraus ergibt sich für $y = 0$:

$$(30) \quad \left(\frac{dy}{dx}\right)_0 = \frac{2 \cos^2 \delta}{\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi} = \frac{2 \operatorname{tg} \varphi}{1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\cos^2 \delta}}$$

als Tangente des Winkels, unter welchem jede Hyperbel die Abscissenaxe schneidet; derselbe ist stets grösser als 2φ , nähert sich aber diesem Werthe mit abnehmendem Axenwinkel δ . Jede Hyperbel kommt der Ordinatenaxe am nächsten in jenen Punkten, für welche $dy/dx = \infty$ ist; diese Punkte liegen sonach auf der Geraden, deren Gleichung:

$$(31) \quad 2y + (\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi) x = 0$$

ist. Eliminirt man aus derselben und aus der Gleichung (28) der Hyperbelschaar den Winkel φ , so findet man als geometrischen Ort aller dieser Abscissenminima die Ellipse:

$$(32) \quad x^2 \cos^2 \delta + y^2 = e^2 \sin^2 \delta,$$

deren grosse Axe der Abstand $2e \operatorname{tg} \delta$ der Endpunkte der optischen Axen, und deren kleine Axe $2e \sin \delta$ ist.

Aus der vorstehenden Ellipsengleichung folgt:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{x}{y} \cos^2 \delta;$$

für den Punkt aber, in welchem die Ellipse von der Hyperbel (φ) geschnitten wird, ist vermöge (31):

$$\frac{x}{y} = -\frac{2}{\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi},$$

und demnach:

$$(33) \quad \frac{dy}{dx} = \frac{2 \cos^2 \delta}{\cos^2 \delta \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi},$$

was genau derselbe Werth ist, der oben (30) für $(dy/dx)_0$ gefunden wurde. Es läuft also die Tangente der Ellipse in dem Punkte, in welchem sie von einer unserer Hyperbeln geschnitten wird, parallel mit der Tangente der Hyperbel in ihrem Schnittpunkte mit der x -Axe.

Bemerkenswerth ist noch, dass die Ellipse:

$$(34) \quad x^2 \cos^2 \delta + y^2 = e^2 (1 + \cos^2 \delta),$$

welche der vorigen ähnlich ist, sämmtliche Hyperbeln rechtwinklig schneidet.

Setzt man, um die Hyperbelgleichung (28) zu ihren Axen zu transformiren:

$$x = x' \sin \alpha - y' \sin \alpha, \quad y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha,$$

so bestimmt sich der Winkel α , den die Axe einer jeden Hyperbel mit der ursprünglichen x -Axe bildet, durch die Gleichung:

$$(35) \quad \operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sin^2 \delta - (1 + \cos^2 \delta) \cos 2\varphi}{(1 + \cos^2 \delta) \sin 2\varphi},$$

und die transformirte Gleichung lautet:

$$(36) \quad (1 - \sin^2 \delta \cos^2 \alpha) x'^2 - (1 - \sin^2 \delta \sin^2 \alpha) y'^2 = e^2 \sin^2 \delta \cos 2\alpha.$$

Es ergeben sich hieraus die Quadrate der reellen Halbachse a und der imaginären Halbachse b wie folgt:

$$(37_a) \quad a^2 = e^2 \sin^2 \delta \cdot \frac{\cos 2\alpha}{1 - \sin^2 \delta \cos^2 \alpha},$$

$$(37_b) \quad b^2 = e^2 \sin^2 \delta \cdot \frac{\cos 2\alpha}{1 - \sin^2 \delta \sin^2 \alpha},$$

woraus sich für den oben (25) bereits ausgedrückten Asymptotenwinkel μ noch die Formel:

$$(38) \quad \operatorname{tg}^2 \mu = \frac{1 - \sin^2 \delta \cos^2 \alpha}{1 - \sin^2 \delta \sin^2 \alpha} \quad \text{oder einfacher:}$$

$$(38_b) \quad \cos^2 \mu = \frac{\sin^2 \delta \cos 2\alpha}{1 + \cos^2 \delta} \quad \text{ableitet.}$$

Die Gleichung (37_a) ist, wenn man in ihr a als Radius vector und α als den zugehörigen Polarwinkel ansieht, die Polargleichung der Scheitelcurve des Hyperbelsystems, aus welcher sich die auf das ursprüngliche Coordinatensystem bezogene Orthogonalgleichung sofort in folgender Form ergibt:

$$(39) \quad (x^2 \cos^2 \delta + y^2) (x^2 + y^2) = e^2 \sin^2 \delta (x^2 - y^2).$$

Die Scheitelcurve ist hiernach eine geschlossene Curve vierter Ordnung, welche im Coordinatenanfang, wo sie einen Doppelpunkt besitzt, von den beiden Geraden:

$$y = \pm x$$

berührt wird und sich durch diesen Punkt und die beiden Axenendpunkte:

$$y = 0, \quad x = \pm e \operatorname{tg} \delta$$

in Form einer Acht hindurchschlingt.

Ist der Axenwinkel 2δ so klein, dass man statt $\cos\delta$ die Einheit setzen und demnach auch $\sin\delta$ mit $\operatorname{tg}\delta$ wechseln kann, und bezeichnet man $e\sin\delta$ oder $e\operatorname{tg}\delta$ mit p , so vereinfacht sich die Gleichung (28) zu:

$$(40) \quad x^2 - 2xy \operatorname{ctg} 2\varphi - y^2 = p^2$$

und stellt nun das bekannte System gleichseitiger Hyperbeln vor, welche die in der Gleichung:

$$((p+x)^2 + y^2)((p-x)^2 + y^2) = k^4$$

enthaltenen Lemniscaten, die in diesem Falle die isochromatischen Linien sind, rechtwinklig schneiden. Der Ort der Abscissenminima der Hyperbeln ist jetzt der über dem Abstand der Axenendpunkte als Durchmesser beschriebene Kreis:

$$x^2 + y^2 = p^2,$$

dessen Tangente in dem Punkte, wo er von der Hyperbel φ geschnitten wird, mit der Abscissenaxe denselben Winkel 2φ bildet, unter welchem die Hyperbel die Abscissenaxe schneidet. Als Scheitelcurve ergibt sich die durch die Axenendpunkte und deren Mitte gehende Lemniscate:

$$(x^2 + y^2)^2 = p^2(x^2 - y^2).$$

Diese bekannten¹⁾ Resultate ergeben sich sonach durch Specialisirung aus der vorstehenden allgemeineren Behandlung der Aufgabe.

Für einaxige Krystalle ($\delta = 0$) zerfällt die Gleichung (21) der Isogyren in die Gleichungen:

$$\begin{array}{lll} \eta x - \xi y = 0 & \text{und:} & \xi x + \eta y = 0 \quad \text{oder:} \\ y = x \operatorname{tg} \varphi & \text{und:} & y = -x \operatorname{ctg} \varphi \end{array}$$

der beiden aufeinander senkrecht stehenden Geraden, welche in bekannter Weise die kreisförmigen Farbenringe als farbloses Kreuz durchsetzen.

Die hyperbolischen Büschel der zweiaxigen Krystalle, sowie das Kreuz der einaxigen sind so allgemein bekannte Erscheinungen, dass es überflüssig erscheint, auf ihre Uebereinstimmung mit der entwickelten Theorie noch besonders hinzuweisen. Es mag nur noch erwähnt werden, dass nicht nur, wie oben nach Müller²⁾ empfohlen wurde, sehr dicke

1) Lommel, Pogg. Ann. 102. p. 80. 1863.

2) Müller, Pogg. Ann. 44. p. 273. 1838.

Krystallplatten geeignet sind, um diese Büschel ungestört von den isochromatischen Linien zu beobachten, sondern auch sehr dünne Platten, welche die isochromatischen Curven so erweitert zeigen, dass dieselben grösstentheils ausserhalb des Gesichtsfeldes fallen. Ein Viertelwellen-Glimmerblättchen z. B. eignet sich zur Beobachtung der dunklen Hyperbeln sehr gut.

Steht die Krystalloberfläche senkrecht zur zweiten Mittellinie der optischen Axen, so bleiben offenbar die vorstehend entwickelten Gleichungen sammt allen daraus gezogenen Folgerungen ungeändert in Geltung, nur dass jetzt der Winkel δ von 45 bis 90° geht. Für $\delta = 90^\circ$ kommt man man auf den vorigen Fall zurück, indem jetzt die Platte zu einer einaxigen wird, deren Oberflächen mit der optischen Axe parallel laufen.

IV.

Um die Gleichung der Isogyren im allgemeinsten Falle bezogen auf ein in der Krystalloberfläche gelegenes ebenes Coordinatensystem zu entwickeln, transformiren wir die Gleichung der Isogyrenfläche (J oder J_1) zu einem neuen Coordinatensystem, dessen x' -, y' -, z' -Axe mit den bisherigen Axen Winkel bilden, deren Cosinus resp. sind:

$$a_1, b_1, c_1, \quad a_2, b_2, c_2, \quad a_3, b_3, c_3,$$

Grössen, für welche bekanntlich die Beziehungen:

$$\begin{aligned} a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 &= 1, & a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 &= 0, \\ a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 &= 1, & a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 &= 0, \\ a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 &= 1, & a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 &= 0 \end{aligned}$$

gelten. Alsdann hat man:

$$(41) \quad \begin{cases} x = a_1 x' + a_2 y' + a_3 z', & y = b_1 x' + b_2 y' + b_3 z', \\ & z = c_1 x' + c_2 y' + c_3 z', \end{cases}$$

und, wenn ξ' , η' , ζ' die Cosinus der Winkel bedeuten, welchen die in Bezug auf die früheren Axen durch ξ , η , ζ gelegene Schwingungsrichtung mit den neuen Axen bildet:

$$\begin{aligned} \xi &= a_1 \xi' + a_2 \eta' + a_3 \zeta', & \eta &= b_1 \xi' + b_2 \eta' + b_3 \zeta', \\ \zeta &= c_1 \xi' + c_2 \eta' + c_3 \zeta'. \end{aligned}$$

Lassen wir die z' -Axe mit der Normale der Krystalloberfläche zusammenfallen, indem wir $a_3 = a$, $b_3 = b$, $c_3 = c$

nehmen, so muss vermöge Gleichung (6) $\zeta' = 0$ sein, und die vorstehenden Relationen reduciren sich auf:

$$(42) \quad \xi = a_1 \xi' + a_2 \eta', \quad \eta = b_1 \xi' + b_2 \eta', \quad \zeta = c_1 \xi' + c_2 \eta',$$

$$\text{wo:} \quad \xi' = \cos \varphi, \quad \eta' = \sin \varphi$$

den Winkel φ bestimmen, welchen die der Isogyre zugehörige Schwingungsrichtung mit der x' -Axe des neuen Coordinatensystems einschliesst. Aus (41) und (42) ergibt sich nun leicht:

$$(43) \quad \begin{cases} \eta x - \xi y = (a_1 b_2 - a_2 b_1) (\eta' x' - \xi' y') + (a_3 b_1 - a_1 b_3) \xi' z' \\ \quad \quad \quad + (a_3 b_2 - a_2 b_3) \eta' z' \\ \xi x - \xi z = (a_1 c_2 - a_2 c_1) (\eta' x' - \xi' y') + (a_3 c_1 - a_1 c_3) \xi' z' \\ \quad \quad \quad + (a_3 c_2 - a_2 c_3) \eta' z' \\ \xi y - \eta z = (b_1 c_2 - b_2 c_1) (\eta' x' - \xi' y') + (b_3 c_1 - b_1 c_3) \xi' z' \\ \quad \quad \quad + (b_3 c_2 - b_2 c_3) \eta' z'; \end{cases}$$

man braucht nun nur die durch die Gleichungen (41) und (43) ausgedrückten Werthe in die Gleichung (J) der Isogyrenfläche zu substituiren und $z' = e$ zu setzen, um die Gleichung der Isogyren in der gewünschten Form zu erhalten.

Wenn z. B. die Krystalloberfläche auf der Ebene der optischen Axen senkrecht steht, also mit der y -Axe parallel läuft, und ihre Normale mit der z -Axe den Winkel γ bildet, so ist:

$$a_1 = \cos \gamma, \quad b_1 = 0, \quad c_1 = -\sin \gamma, \quad a_2 = 0, \quad b_2 = 1, \quad c_2 = 0, \\ a_3 = \sin \gamma, \quad b_3 = 0, \quad c_3 = \cos \gamma,$$

ferner:

$$(41_a) \quad x = x' \cos \gamma + z' \sin \gamma, \quad y = y', \quad z = x' \sin \gamma + z' \cos \gamma,$$

und:

$$(43_a) \quad \begin{cases} \eta x - \xi y = (x' \sin \varphi - y' \cos \varphi) \cos \gamma + z' \sin \varphi \sin \gamma, \\ \xi x - \xi z = -z' \cos \varphi, \\ \xi y - \eta z = (x' \sin \varphi - y' \cos \varphi) \sin \gamma - z' \sin \varphi \cos \gamma. \end{cases}$$

Substituirt man diese Ausdrücke in die Gleichung (J), setzt $z' = e$ und lässt schliesslich die Accente weg, so ergibt sich nach einigen leicht ersichtlichen Reductionen die Isogyrgleichung dritter Ordnung:

$$(44) \quad \begin{cases} (x \sin \varphi - y \cos \varphi)^2 y \sin 2\gamma \\ -2e(x \sin \varphi - y \cos \varphi)(x \cos \varphi \cos(\gamma + \delta) \cos(\gamma - \delta) + y \sin \varphi \cos 2\gamma) \\ -e^2 \sin 2\gamma (x \sin 2\varphi - y \cos 2\varphi) - e^3 \sin 2\varphi \sin(\gamma + \delta) = 0, \end{cases}$$

welche eine Schaar von Curven darstellt, deren jede durch die zwei Punkte:

$$y = 0, \quad x = -e \operatorname{tg}(\gamma - \delta), \quad \text{und}$$

$$y = 0, \quad x = -e \operatorname{tg}(\gamma + \delta),$$

d. i. durch die Endpunkte der beiden optischen Axen hindurchgeht.

Steht die Krystalloberfläche senkrecht zu der einen optischen Axe, so ist $\gamma = \delta$, und die Gleichung der Isogyren wird:

$$(45) \left\{ \begin{aligned} (x \sin \varphi - y \cos \varphi)^2 y - 2e \operatorname{ctg} 2\delta (x \sin \varphi - y \cos \varphi)(x \cos \varphi + y \sin \varphi) \\ - e^2 (x \sin 2\varphi - y \cos 2\varphi) = 0. \end{aligned} \right.$$

Sind nun x und y so klein, dass ihre höheren Potenzen gegen die erste vernachlässigt werden können, d. h. beschränkt man sich auf einen hinlänglich kleinen Bereich um die Mitte des Gesichtsfeldes, so reducirt sich vorstehende Gleichung auf die einer geraden Linie:

$$(46) \quad x \sin 2\varphi - y \cos 2\varphi = 0.$$

In erster Annäherung kann also der dunkle Büschel, welcher bekanntlich bei gekreuzten Schwingungsebenen des Polarisationsapparates in diesem Falle den Axenendpunkt durchsetzt, als geradlinig angesehen werden. Aus der Gleichung (46) ist ersichtlich, dass, wenn man die Krystallplatte in ihrer Ebene dreht, der Büschel in entgegengesetzter Richtung mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit fortschreitet.

Werden in zweiter Annäherung auch noch die zweiten Potenzen der Coordinaten berücksichtigt, so zieht sich die vollständige Gleichung (45) auf die genähert gültige:

$$(47) \left\{ \begin{aligned} x \sin \varphi - y \cos \varphi)(x \cos \varphi + y \sin \varphi) + \frac{1}{2} e \operatorname{tg} 2\delta (x \sin 2\varphi \\ - y \cos 2\varphi) = 0 \end{aligned} \right.$$

zurück. Dieselbe verwandelt sich, wenn man den Coordinatenanfang in die Mitte zwischen die Axenpunkte verlegt, indem man $x = x' - \frac{1}{2} e \operatorname{tg} 2\delta$ setzt, in die folgende:

$$x'^2 - 2x'y \operatorname{ctg} 2\varphi - y^2 = \frac{1}{2} e^2 \operatorname{tg}^2 2\delta,$$

oder, wenn man der Kürze wegen den Abstand $e \operatorname{tg} 2\delta$ der Axenendpunkte wie oben mit $2p$ bezeichnet:

$$(48) \quad x'^2 - 2x'y \operatorname{ctg} 2\varphi - y^2 = p^2$$

und stellt sonach ein System gleichseitiger Hyperbeln dar, welches mit demjenigen identisch ist, das im vorigen Abschnitt für einen kleinen Axenwinkel auftrat (Gl. 40), hier aber für jeden beliebigen Axenwinkel Geltung hat. Jede Hyperbel geht durch die beiden Axenendpunkte und wird daselbst von der Geraden (46) berührt, während ihre Asymptoten mit den beiden zugehörigen Schwingungsrichtungen parallel laufen.

Die Curven dritter Ordnung, welche durch die vollständige Gleichung (45) dargestellt sind, gehen alle durch die beiden Endpunkte der optischen Axen, nämlich einerseits durch den Koordinatenanfang, andererseits durch den Punkt:

$$x = -e \operatorname{tg} 2\delta, \quad y = 0$$

und werden dort sowohl von den soeben besprochenen Hyperbeln (47), als auch von der Geraden (46) berührt. Der dritte Schnittpunkt der Abscissenaxe mit der Curve liegt im Unendlichen.

Die Tangente im Anfangspunkt:

$$(46) \quad x \sin 2\varphi - y \cos 2\varphi = 0$$

hat mit der Curve noch einen Schnittpunkt (Tangentialpunkt) gemein, dessen Coordinaten:

$$(49) \quad x_1 = -e \operatorname{ctg} 2\delta \cdot \frac{\cos 2\varphi}{\sin^2 \varphi}, \quad y_1 = -e \operatorname{ctg} 2\delta \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\sin^2 \varphi}$$

sind. Die Tangentialpunkte liegen auf einer Parabel, deren Gleichung:

$$(50) \quad y_1^2 + 4ex_1 \operatorname{ctg} 2\delta - 4e^2 \operatorname{ctg}^2 2\delta = 0$$

erhalten wird, wenn man den Winkel φ aus den beiden Gleichungen (49) eliminirt. Diese Parabel, deren Parameter $2e \operatorname{ctg} 2\delta$ ist, hat den Koordinatenanfang (den Endpunkt der zur Krystalloberfläche senkrechten optischen Axe) zum Brennpunkt; ihre Berührungslinie im Tangentialpunkt, wo sie die Curve dritter Ordnung schneidet, bildet mit der Abscissenaxe den Winkel φ .

Die Gleichung der Curve (45) ergibt sich in einfacherer Gestalt, wenn man sie auf ein neues Coordinatensystem (x' ,

y') bezieht, dessen Abscissenaxe mit der früheren den Winkel φ bildet. Man erhält die transformirte Gleichung, wenn man:

$$x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi,$$

$$y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi,$$

demnach:

$$y = x' \sin \varphi + y' \cos \varphi$$

setzt und nach x' auflöst, sogleich in folgender Form:

$$(51) \quad x' = \frac{(e^2 + y'^2) y' \cos \varphi}{(e^2 - y'^2) \sin \varphi - 2e y' \operatorname{ctg} 2\delta}.$$

Der Nenner von x' wird Null, also $x' = \infty$, für:

$$(52) \quad y_1' = e \frac{\operatorname{ctg} 2\delta}{\sin \varphi} (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\delta \sin^2 \varphi} - 1)$$

$$(53) \quad y_2' = -e \frac{\operatorname{ctg} 2\delta}{\sin \varphi} (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\delta \sin^2 \varphi} + 1).$$

Jede Curve hat demnach die beiden mit der zugehörigen Schwingungsrichtung parallelen Asymptoten (52) und (53). Zwischen ihnen liegt der durch den Anfangspunkt gehende, nach beiden Seiten hin sich ins Unendliche erstreckende Curvenzweig. Ein zweiter offener Curvenzweig liegt oberhalb der Asymptote y_1' im Bereiche der negativen x' , ein dritter ebenfalls offener unterhalb y_2' nach der Seite der positiven x' . —

Wir verzichten auf die Besprechung noch weiterer Einzelfälle, da der Nutzen der Isygrenfläche zur Ermittlung der Curven gleicher Schwingungsrichtung an den gegebenen Beispielen wohl hinreichend ersichtlich geworden ist. Indem wir uns damit begnügten, diese physikalisch wichtigen Specialfälle mit Hülfe unserer Fläche übersichtlich zu beschreiben, glaubten wir Erörterungen von rein mathematischem Interesse bei Seite lassen zu dürfen.

V. Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten; von L. Graetz.

(Hierzu Taf. I Fig. 3.)

Erste Abhandlung.

Um von der kinetischen Theorie der Gase überzugehen zu einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten, fehlen uns vorläufig noch fast alle experimentellen Anhaltspunkte. Bei den Gasen forderte das Mariotte'sche Gesetz eine mechanische Erklärung, und aus dieser ergaben sich dann durch Entwicklung die weiteren Gesetze über Reibung, Wärmeleitung und Diffusion, die dann im allgemeinen von der Erfahrung bestätigt wurden. Bei den Flüssigkeiten scheint der umgekehrte Weg der Forschung eingeschlagen werden zu müssen. Es wird sich zuerst darum handeln, möglichst viele Constanten der Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit kennen zu lernen, um aus dieser genauer die Richtung zu erkennen, in welcher die kinetische Theorie der Gase abgeändert werden muss, um eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten zu werden. Zum Zweck derartiger weiterer Untersuchungen scheint die Bestimmung der Wärmeleitung der Flüssigkeiten in erster Linie Anhaltspunkte geben zu können. Meine Untersuchungen erstrecken sich demnach zuerst auf die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten in Verbindung mit ihrer Reibung.

Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten sind wir erst durch die letzte Arbeit von H. F. Weber¹⁾ zu einigermaßen sicheren Anschauungen gekommen. Die Methode von Weber ist, wie es scheint, im grossen und ganzen einwurfsfrei, sodass seine Zahlen wenigstens relativ wohlbegründet erscheinen. Zu gleicher Zeit hat Weber durch umfassende Kritik die Gründe entwickelt, aus denen es kommt, dass die früheren Zahlen von Winkelmann²⁾ und Beetz³⁾ mit den seinigen nicht übereinstimmen. Diese Kritik

1) Weber, Wied. Ann. 10. p. 163. 1880.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 153. p. 481. 1874.

3) Beetz, Wied. Ann. 8. p. 435. 1879.

ist im allgemeinen berechtigt, sodass es sich jetzt nur noch darum handeln würde, zu prüfen, ob auch die Weber'schen Zahlen wirklich stichhaltig sind. Ganz exact sind sie jedenfalls nicht, da die Berechnung der Versuche von Weber nicht ganz streng durchgeführt ist; doch ist dieser Mangel durch die dankenswerthe Arbeit von Lorberg¹⁾ ergänzt worden. Lorberg hat einerseits gezeigt, dass die in den einzelnen Beobachtungen Weber's hervortretenden Abweichungen nicht von der Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur herrühren, und hat zweitens aus den Weber'schen Zahlen möglichst streng den Werth für die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers berechnet. Er fand für Wasser:

$$\alpha^2 = 0,08317 \text{ bei } 4^\circ, \quad \alpha^2 = 0,09108 \text{ bei } 23^\circ \frac{\text{g}}{\text{cm min.}},$$

während Weber selbst berechnet hatte:

$$\alpha^2 = 0,0745 \text{ bei } 4^\circ, \quad \alpha^2 = 0,0857 \text{ bei } 23^\circ.$$

Die exacte Berechnung gibt also Zahlen, die um 10–11% von den Weber'schen abweichen. In ähnlichem Verhältniss müssen die übrigen Zahlen von Weber abgeändert werden. Gegen die Methode von Weber scheint nur eingewendet werden zu können, dass sie erstens die äussere Wärmeleitungsfähigkeit benutzt, eine bekanntlich unvollkommen definierte Grösse, und dass zweitens in ihr die vollständige oder partielle Diathermansie der Flüssigkeiten nicht berücksichtigt wird. In der That gelten die Grundgleichungen der Fourier'schen Wärmetheorie ohne weiteres nur für den Fall, dass die gesammte von der oberen Kupferfläche abgegebene Wärme in der Flüssigkeit absorbiert und durch Leitung fortgeführt wird. Bei vollständig diathermanen Körpern, wie Schwefelkohlenstoff, kann immerhin ein ziemlich beträchtlicher Theil der Wärmemenge durch Strahlung übergeführt werden, und in geringerem Maasse wird das bei allen Flüssigkeiten der Fall sein, sodass wir nicht wissen können, in welcher Ausdehnung die Weber'schen Beobachtungen uns exacte Zahlen geben. Deswegen schien es angemessen, nach einer anderen Methode zu suchen, welche von diesen

1) Lorberg, Wied. Ann. 14. p. 291. 1881.

Mängeln frei ist und die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit auf bequeme Weise gestattet. In dieser Arbeit wird nur diese Methode und ihre Theorie auseinandergesetzt und an einigen Beobachtungsreihen ihre Anwendung gezeigt. Eine ausführliche Untersuchung einer Reihe anderer Flüssigkeiten wird in der folgenden Abhandlung veröffentlicht werden.

§. 2. Methode.

Die angewandte Untersuchungsmethode ist folgende. Die zu untersuchende Flüssigkeit von der Temperatur T_1 fließt unter constantem Druck durch eine enge Messingröhre, die auf der Temperatur T_0 gehalten wird. Es wird die Temperatur U und das Gewicht G der in einer bestimmten Zeit ausgeflossenen Flüssigkeit bestimmt. Aus diesen Daten in Verbindung mit Constanten des Apparates und der Flüssigkeit lässt sich die Wärmeleitungsfähigkeit k berechnen. Der Apparat war demnach in ähnlicher Weise eingerichtet, wie die Apparate zur Bestimmung der Reibung von Flüssigkeiten mittelst Capillaren (s. Fig. 3). Eine Glasröhre A mit drei Ausflussöffnungen, um verschiedene Druckhöhen zu erhalten, taucht mit ihrem unteren U-förmig gebogenen Theile von 18 cm Länge in ein Wasserbad W , das auf beliebige Temperatur gebracht werden kann. Der aus dem Wasser heraustretende Theil B der Glasröhre wurde mit Filz umwickelt und trug kurz vor seinem Ende in einem Ansatzrohr ein Thermometer E_1 . In der Oeffnung von B ist durch Kork die enge und dünne Messingröhre R befestigt, welche an dem anderen Ende ebenfalls durch einen Kork in eine horizontale Glasröhre G gesteckt ist, die ein Thermometer E_2 und ein Ausflussrohr H enthält. Die Messingröhre befindet sich in einem Kästchen K aus dünnem Blech (bei neueren Versuchen aus ziemlich starkem Gusseisen), welches an den zwei Seitenwänden Ansätze trägt, in welche die Glasröhren B und G durch Kork und Kautschuk wasserdicht eingesetzt sind. Das Kästchen ist oben offen und enthält unten ein Ausflussrohr. Das Wasser der Wasserleitung strömt in das Kästchen oben ein und unten ab, sodass die Messingröhre fortwährend von fließendem Wasser umspült wird. Die Temperatur dieses

Wassers wird durch ein Thermometer E_3 bestimmt. Die zu untersuchende Flüssigkeit bleibt in der Röhre A immer in constanter Höhe, indem man durch ein darüber angebrachtes Reservoir soviel Flüssigkeit zufließen lässt, als bei H ausfließt. Die Flüssigkeit fließt langsam durch das Bad B , wird dort auf die Temperatur T_1 erwärmt, gelangt mit dieser Temperatur, die an dem Thermometer E_1 abgelesen wird, in die Messingröhre und wird beim Durchfluss durch diese abgekühlt. Das Bad B besteht aus einem doppelwandigen Kupfergefäß von circa 8 Litern Inhalt, das durch einen darunter befindlichen Brenner erwärmt und durch einen Rührer auf gleichmässiger Temperatur erhalten wird. Dieser Rührer wurde durch eine kleine magnetelectrische Maschine von Hefner-Alteneck, die von drei Daniells gespeist wurde, bewegt. Die Messingröhre ist zwar fortwährend mit frischem Wasser in Berührung, trotzdem zeigte es sich, dass sich an der Röhre selbst eine Schicht von etwas höherer Temperatur bildete. Um diese fortzuschaffen, wurde ein feiner Pinsel benutzt, der fortwährend diese stagnirende Schicht abfegte. Auch dieser Pinsel wurde durch die magnetelectrische Maschine bewegt. Die ausfließende Flüssigkeit wurde bei der Beobachtung eine bestimmte Zeit hindurch, gewöhnlich eine Minute lang, in gewogenen Gläschen aufgefangen. Es wurde zur Beobachtung immer der stationäre Zustand abgewartet, der 5—10 Minuten lang erhalten werden konnte.

Der Durchmesser der benutzten Messingröhre, der bei der Berechnung herausfällt, war circa 0,06 cm, die Thermometer E_1 und E_2 waren in $\frac{1}{10}$, E_3 in $\frac{1}{5}$ Grade getheilt und mit dem Luftthermometer verglichen. Nach jeder Versuchsreihe wurde die Messingröhre mit destillirtem Wasser und Alkohol ausgespült und durch eine Luftpumpe lange Zeit Luft hindurch gezogen. Das obere Ausflussrohr in A war 71 cm über dem Ausflussniveau von H , das mittlere 50 cm, das untere 17 cm.

Da die Flüssigkeit bei dieser Methode rings von einer auf derselben Temperatur befindlichen Wand umgeben ist, so fällt die Wärmestrahlung von den Wänden fort. Aller-

dings wird die Wärmeleitung auch noch durch die innere Strahlung zwischen den Moleculen der Flüssigkeiten beeinflusst. Doch sind unsere Vorstellungen über dieses Verhältniss noch so wenig ausgebildet, dass an eine Trennung dieser beiden Constanten noch nicht gedacht werden kann. Die innere Strahlung tritt naturgemäss bei allen Versuchen ein, in denen zwei Theile einer Flüssigkeit auf verschiedenen Temperaturen sind, sodass sie nie durch das Experiment, sondern nur durch Rechnung eliminirt werden kann. Auch die äussere Wärmeleitung wird bei dieser Methode gar nicht benutzt, sodass die Methode also von den beiden Hauptmängeln der Weber'schen frei ist.

§ 3. Theorie der Versuche.

Es sei die Axe unserer Röhre die z -Axe, und wir wollen zuerst annehmen, dass die Flüssigkeit mit einer constanten mittleren Geschwindigkeit u durch die Röhre fliesst. Dann ist, wenn r der Abstand eines Punktes der Röhre von der Axe ist, die Differentialgleichung für die Temperatur u bei stationärem Zustand:

$$u \frac{\partial u}{\partial z} = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \left\{ a^2 = \frac{k}{\rho C} \right.$$

Die Grenzbedingungen sind:

$$1) \text{ für } z = 0 \quad u = T_1, \quad 2) \text{ für } r = R \quad u = 0,$$

wenn wir die Temperaturen von der Temperatur des die Röhre umspülenden Wassers aus rechnen. Wir setzen:

$$u = A e^{-\beta z} V,$$

und haben für V die Differentialgleichung:

$$\left(\beta^2 + \frac{\alpha \beta}{a^2} \right) V + \frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = 0, \quad V = J_0 \left(\sqrt{\beta^2 + \frac{\alpha \beta}{a^2}} r \right),$$

wo J_0 die Besselsche Function von der Ordnung 0 ist.

Die Grenzbedingung (2) gibt zur Bestimmung von β die Gleichung:

$$J_0 \left(\sqrt{\beta^2 + \frac{\alpha \beta}{a^2}} R \right) = 0.$$

Die Wurzeln der Gleichung $J_0 = 0$ sind der Reihe nach:

$$\sigma_1 = 2,404\,928, \quad \sigma_2 = 5,52024, \quad \sigma_3 = 8,65387,$$

$$\sigma_4 = 11,79156 \text{ u. s. w.}$$

Es ist also:

$$\frac{\alpha \beta_i}{a^2} + \beta_i^2 = \frac{\sigma_i^2}{R^2}.$$

Da die ersten σ_i klein und α/a^2 sehr gross ist, so kann man β^2 ohne Fehler vernachlässigen (der Werth von β_1 wird erst in der sechsten Stelle beeinflusst) und die Lösung der Differentialgleichung einfacher schreiben:

$$u = \sum_i A_i e^{-\frac{\alpha^2 \sigma_i^2 z}{a R^2}} J_0\left(\frac{\sigma_i r}{R}\right).$$

Aus der Grenzbedingung 1) folgt nach der Theorie der Bessel'schen Functionen:

$$A_i = -\frac{2 T_1}{\sigma_i J_0'(\sigma_i)} \quad \text{also:}$$

$$u = -2 T_1 \sum_i \frac{1}{\sigma_i J_0'(\sigma_i)} e^{-\frac{\alpha^2 \sigma_i^2 z}{a R^2}} J_0\left(\frac{\sigma_i r}{R}\right).$$

Um den Mittelwerth U der Temperatur in dem Querschnitt an dem Ende der Röhre zu erhalten, hat man statt z einzusetzen l , die Länge der Röhre, über den Querschnitt der Röhre zu integrieren und durch $R^2 \pi$ zu dividiren. Dadurch erhält man, wenn man beachtet, dass $\alpha R^2 \pi$ gleich dem Volumen der ausgeflossenen Flüssigkeit ist, und dieses gleich dem Gewicht G dividirt durch die Dichte ϱ ist, für den Mittelwerth der Temperatur:

$$U = 4 T_1 \sum_i \frac{1}{\sigma_i^3} e^{-\frac{\alpha^2 \sigma_i^2 \pi l \varrho}{G}}.$$

Da σ_i^2 stark mit i wächst, so werden die Glieder dieser Reihe nach dem ersten rasch klein, und man braucht höchstens zwei Glieder zu nehmen.

Diese Ableitung gilt aber nur unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeit in der Röhre überall dieselbe ist. Dies ist nun nicht der Fall und auch, wie die Berechnung zeigt, nicht einmal zur Vereinfachung anzunehmen erlaubt. Bevor jedoch die Rechnung streng durchgeführt wird, ist erst die Frage zu untersuchen, ob es erlaubt ist, die Temperatur der Innenwand der Messingröhre gleich der der Aussenwand zu setzen. Es scheint das deswegen falsch zu sein, weil fortwährend Flüssigkeit von höherer Tempe-

ratur an die Innenwand kommt, und diese dann jedenfalls eine mehr oder minder von Null abweichende Temperatur hat. Wenn sich zeigen lässt, dass dieser Fehler selbst in dem Falle, dass die Geschwindigkeit in der ganzen Röhre überall die mittlere ist, unbedeutend ist, so ist er ganz zu vernachlässigen in dem wirklichen Falle, wo die Flüssigkeit an der Innenwand der Röhre haftet. Der Einfluss der Messingröhre lässt sich nun leicht in Rechnung ziehen. Es sei v die Temperatur in einem Punkte der Messingröhre, u die in einem Punkte der Flüssigkeit. Dann haben wir die Differentialgleichungen und Grenzbedingungen:

I. Für die Röhre.

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = 0$$

1) $v = 0$ für $r = R_1$

2) $v = u$ für $r = R_2$

3) $k' \frac{\partial v}{\partial r} = k \frac{\partial u}{\partial r}$ für $r = R_2$

II. Für die Flüssigkeit.

$$a \frac{\partial u}{\partial z} = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$

1) $u = T_1$ für $z = 0$

2) $u = v$ für $r = R_2$

3) $k \frac{\partial u}{\partial r} = k' \frac{\partial v}{\partial r}$ für $r = R_2$

Darin ist k' die Wärmeleitungsfähigkeit des Messings, k die der Flüssigkeit, R_1 der äussere, R_2 der innere Radius der Messingröhre. Die Rechnung ist einfach durchzuführen mit Benutzung von Bessel'schen Functionen erster und zweiter Art, J und Y , und man erhält für die Mitteltemperatur der Flüssigkeit U jetzt:

$$U = 4 T_1 \sum_n \frac{1}{(\beta_n R_2)^2} \frac{J_0'^2(\beta_n R_2)}{[J_0'^2(\beta_n R_2) + J_0^2(\beta_n R_2)]} e^{-\frac{a^2 \beta_n^2 z}{a}}$$

und zur Bestimmung der β die Gleichung:

$$\frac{\beta J_0'(\beta R_1)}{\gamma J_0'(\beta R_2)} \left[\frac{Y_0(\gamma R_1) J_0(\gamma R_2) - J_0(\gamma R_1) Y_0(\gamma R_2)}{J_0'(\gamma R_2) Y_0(\gamma R_1) - J_0(\gamma R_2) Y_0'(\gamma R_1)} \right] = \frac{k}{k'}$$

$$\gamma = \frac{a^2}{\alpha} \beta^2.$$

Setzt man $\beta R_2 = y$, $\gamma R_1 = x$, $R_2/R_1 = \lambda$ und beachtet, dass $J_0' = -J_1$, $Y_0' = -Y_1$ ist, so wird die letzte Gleichung:

$$\frac{\lambda x}{y} \times \frac{J_0(y)}{J_1(y)} \left[\frac{J_1(\lambda x) Y_0(x) - J_0(x) Y_1(\lambda x)}{Y_0(x) J_0(\lambda x) - J_0(x) Y_0(\lambda x)} \right] = \frac{k}{k'}$$

Es ist $\gamma = (a^2/\alpha)\beta^2$, und da $R^2\pi\alpha = V$ das Ausflussvolumen ist, so ist:

$$x = \frac{a^2 R_1 \pi}{V} y^2.$$

Die Grössenordnung von y und x ist sehr verschieden. Es ist y ungefähr gleich 2,4, und daraus ergibt sich bei den mittleren Verhältnissen der Versuche ($a^2=0,09$, $R_1=0,06$, $V=9$), x etwa = 0,005, also sehr klein. Infolge dessen kann man Vereinfachungen eintreten lassen. Es ist:

$$Y_0(x) = J_0(x) \log \text{nat } x + 2(J_2(x) - \frac{1}{2}J_4(x) + \dots)^1,$$

$$Y_1(x) = -\frac{J_0(x)}{x} + J_1(x) \log \text{nat } x - J_1(x) + 4(\frac{3}{8}J_3(x) - \dots).$$

Da nun $J_0(x)$ für kleine x nahezu = 1, $J_1(x) = x/2$ ist, so bleibt schliesslich zur Bestimmung von y ($=\beta R_2$) die Gleichung:

$$\frac{k}{k'} = \frac{1}{y} \frac{J_0(y)}{J_1(y)} \frac{1}{\log \text{nat } \frac{R_1}{R_2}}.$$

Bei den folgenden Versuchen ist R_1/R_2 ungefähr = $\frac{3}{2}$, $k/k_1 = 0,0044$, und so ergibt sich $y_1 = 2,401$. Da mit diesem y der Bruch $J_1^2(y)/(J_1^2(y) + J_0^2(y))$ nur äusserst wenig von Eins verschieden ist, so wird die Temperatur:

$$U = 4T_1 \sum_n \frac{1}{y_n^2} e^{-\frac{a^2 y_n^2 \pi^2 l}{G}},$$

hat also genau dieselbe Form, wie früher, und der Unterschied $y_1 = 2,401$ gegen das frühere $\sigma_1 = 2,405$ ist zu vernachlässigen. Bei dem wirklichen Vorgang, wo die Wand benetzt wird, ist dieser Einfluss nach dem Gesagten noch geringer.

Die Annahme jedoch, dass die Flüssigkeit in jedem Punkte der Röhre dieselbe mittlere Geschwindigkeit α habe, ist weder in der Natur erfüllt, noch wie die Berechnung zeigt, zur Vereinfachung erlaubt. Wenn man die wirkliche Geschwindigkeit in jedem einzelnen Punkte nach dem Poiseuille'schen Gesetz berechnet und die Rechnung mit dieser durchführt, so ist die Geschwindigkeit:

1) C. Neumann, Theorie der Bessel'schen Functionen. p. 74. 1867.

$w = 2\alpha \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$, wo α die frühere mittlere Geschwindigkeit ist, und es ist nun die Differentialgleichung für die Temperatur:

$$2\alpha \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial u}{\partial z} = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right),$$

deren Lösung wir die Form geben:

$$u = A e^{-\frac{a^2}{2\alpha} \beta^2 z} V, \quad \frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} + \beta^2 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) V = 0.$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung für V führt auf Functionen, welche mit den Bessel'schen im Zusammenhang stehen. Bezeichnet man nämlich die Lösung dieser Differentialgleichung mit $V(r, \beta, R)$, so ist:

$$V(r, \beta, \infty) = J_0(\beta r).$$

Es werden im Folgenden nur die Wurzeln der Gleichung:

$$V(R, \beta, R) = 0$$

gebraucht. Zu dem Ende entwickelt man die Lösung der Differentialgleichung ($\beta r = x$, $\beta R = \mu$ gesetzt):

$$\frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dV}{dx} + \left(1 - \frac{x^2}{\mu^2}\right) V = 0$$

nach Potenzen von x . Die Reihe ist ziemlich umständlich:

$$\begin{aligned} V(x) = & 1 - \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{(2 \cdot 4)^2} \left(1 + \frac{2^2}{\mu^2}\right) - \frac{x^6}{(2 \cdot 4 \cdot 6)^2} \left(1 + \frac{2^2 + 4^2}{\mu^2}\right) \\ & + \frac{x^8}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8)^2} \left(1 + \frac{2^2 + 4^2 + 6^2}{\mu^2} + \frac{6^2 2^2}{\mu^4}\right) \\ & - \frac{x^{10}}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10)^2} \left(1 + \frac{2^2 + 4^2 + 6^2 + 8^2}{\mu^2} + \frac{6^2 2^2 + 8^2 (2^2 + 4^2)}{\mu^4}\right) + \dots \end{aligned}$$

Die Gleichung $V(\mu) = 0$ wird dann:

$$0 = 1 - \mu^2 0,1875 + \mu^4 0,007\,921 - \mu^6 0,000\,144\,04 \\ + \mu^8 0,000\,001\,459\,2 - \mu^{10} 0,000\,000\,493\,8 + \dots$$

Ihre ersten beiden Wurzeln sind:

$$\mu_1 = 2,7043, \quad \mu_2 = 6,50.$$

Sind die Wurzeln dieser Gleichung alle bestimmt, so ist die Temperatur:

$$u = \sum_i A_i e^{-\frac{\alpha^2 \pi^2 \eta \mu_i^2}{2G}} V\left(\mu_i \frac{r}{R}\right).$$

Für $z = 0$, soll $u = T_1$ sein, also:

$$T_1 = \sum_i A_i V\left(\mu_i \frac{r}{R}\right),$$

und daraus müssen sich die A_i ebenso wie bei den Bessel'schen und Kugelfunctionen ergeben. Setzt man $A_i = C_i T_1$, wo C_i von R abhängig ist, so ist:

$$u = T_1 \sum_i C_i e^{-\frac{\alpha^2 \mu_i^2 \pi^2 \eta}{2G}} V\left(\mu_i \frac{r}{R}\right)$$

und die Mitteltemperatur am Ende der Röhre:

$$U = \frac{2 T_1}{R^2} \sum_i C_i e^{-\frac{\alpha^2 \mu_i^2 \pi^2 \eta}{2G}} \int_0^R V\left(\mu_i \frac{r}{R}\right) r dr.$$

Aus dem Integral ergibt sich eine neue von R und μ_i abhängige Constante, sodass wir definitiv schreiben können:

$$U = T_1 \sum_i p_i e^{-\frac{\alpha^2 \mu_i^2 \pi^2 \eta}{2G}}.$$

Darin sind die p_i Constanten, die ausser von den μ_i nur von R abhängen. Es wäre natürlich von wesentlichem Vortheil, wenn sich die p_i bestimmt durch R und μ_i ausdrücken liessen. Indess gehört dazu eine eingehende Untersuchung der Function $V(r, \beta, R)$, die wahrscheinlich nicht einfach ist, die aber als Erweiterung der Bessel'schen Function vielleicht selbstständiges mathematisches Interesse besitzt. Für physikalische Zwecke lassen sich dagegen die p_i sehr einfach als Constanten des Apparates experimentell bestimmen.

Diese Bestimmung geschieht dadurch, dass man die Flüssigkeiten mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch dieselbe Röhre fließen lässt. Diese verschiedenen Geschwindigkeiten werden durch die verschiedenen Druckhöhen hervorgebracht. Es wurde aus Analogie mit der einfachen Formel (für $w = \text{const.}$) angenommen, und diese Annahme

zeigte sich durch die Erfahrung gerechtfertigt, dass man von der Reihe für U nur die beiden ersten Glieder zu nehmen braucht. Das zweite Glied macht noch etwa 3 Proc. in dem Werthe von k aus. Unter dieser Annahme berechnen sich die beiden Grössen p_1 und p_2 aus drei Beobachtungsreihen mit drei verschiedenen Geschwindigkeiten folgendermassen. Es seien $T_0^1 T_1^1 U^1$ die Temperaturen des Bades, der eintretenden und der austretenden Flüssigkeit bei der grössten Druckhöhe, $T_0^2 T_1^2 U^2$ bei der mittleren, $T_0^3 T_1^3 U^3$ bei der geringsten Druckhöhe, $V_1 V_2 V_3$ die entsprechenden Volumina der in eine Minute ausgeflossenen Flüssigkeit. Dann hat man die drei Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{U^1 - T_0^1}{T_1^1 - T_0^1} &= p_1 e^{-\frac{\alpha^2 \pi l \mu_1^2}{2V_1}} + p_2 B_1 & B_1 &= e^{-\frac{\alpha^2 \pi l \mu_2^2}{2V_1}}, \\ \frac{U^2 - T_0^2}{T_1^2 - T_0^2} &= p_1 e^{-\frac{\alpha^2 \pi l \mu_1^2}{2V_2}} + p_2 B_2 & B_2 &= e^{-\frac{\alpha^2 \pi l \mu_2^2}{2V_2}}, \\ \frac{U^3 - T_0^3}{T_1^3 - T_0^3} &= p_1 e^{-\frac{\alpha^2 \pi l \mu_1^2}{2V_3}} + p_2 B_3 & B_3 &= e^{-\frac{\alpha^2 \pi l \mu_2^2}{2V_3}}. \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

Die $B_1 B_2 B_3$ lassen sich berechnen unter der Annahme $\alpha^2 = 0,09$ im Mittel und können nachher noch verbessert werden. Dann ergibt sich p_2 aus der Formel:

$$\frac{V_2 - V_1}{V_3 - V_1} \frac{V_3}{V_2} = \frac{\log \left[\frac{(U^2 - T_0^2)(T_1^1 - T_0^1)}{(U^1 - T_0^1)(T_1^2 - T_0^2)} \right] + \log \left[\frac{1 - p_2 B_2 \frac{T_1^2 - T_0^2}{U^2 - T_0^2}}{1 - p_2 B_1 \frac{T_1^1 - T_0^1}{U^1 - T_0^1}} \right]}{\log \left[\frac{(U^3 - T_0^3)(T_1^1 - T_0^1)}{(U^1 - T_0^1)(T_1^3 - T_0^3)} \right] + \log \left[\frac{1 - p_2 B_3 \frac{T_1^3 - T_0^3}{U^3 - T_0^3}}{1 - p_2 B_1 \frac{T_1^1 - T_0^1}{U^1 - T_0^1}} \right]}.$$

Ist p_2 bestimmt, so ergibt sich p_1 aus den drei Gleichungen I auf doppelte Weise. Um diese Constanten des Apparates zu berechnen, benutzte ich die Beobachtungen mit Kupfervitriol. War diese Berechnungsweise richtig, so mussten sich für die anderen Flüssigkeiten mit diesen Constanten übereinstimmende Werthe von k ergeben, ob man nun die oberste, mittelste oder unterste Druckhöhe benutzte.

Dies war in der That innerhalb der Beobachtungsfehler der Fall, sodass diese Berechnungsweise damit gerechtfertigt ist.

Die Wärmeleitungsfähigkeit variirt erheblich mit der Temperatur. Meine Hoffnung, schon aus dem Intervall von zehn Graden die Temperaturcoefficienten bestimmen zu können, erwies sich als falsch. Ich habe deshalb den Apparat jetzt so eingerichtet, dass er auch in anderen Temperaturintervallen Beobachtungen gestattet. Als Temperatur, auf die sich die berechneten a^3 beziehen, kann am einfachsten die Temperatur $(T_1 + U)/2$ gelten, da die Flüssigkeit mit der Temperatur T_1 in die Röhre ein- und mit U austritt. Bei den Beobachtungen, welche zur Berechnung der Constanten p_1 und p_2 dienten, wurde dafür gesorgt, dass diese Mitteltemperaturen bei den verschiedenen Druckhöhen nur um einige Zehntelgrade voneinander differirten. Es ergeben sich auf die oben beschriebene Weise die Werthe der Constanten für die benutzte Röhre:

$$\log p_1 = 9,96030, \quad \log p_2 = 8,09658,$$

so dass also zur Berechnung von k die Formel dient:

$$U = T_1 \left(0,91264 e^{-\frac{k}{c} \frac{\pi l (2,4043)^2}{2G}} + 0,01249 e^{-\frac{k}{c} \frac{\pi l (6,5)^2}{2G}} \right).$$

Man sieht zugleich, dass die Beobachtungen direct die Werthe k/c geben, worin k die Wärmeleitungsfähigkeit, c die spec. Wärme ist. Die Beobachtungen bei der grössten Druckhöhe sind den anderen überlegen, weil die Ausflusstemperatur U sich bei diesen der Einflusstemperatur T_1 am meisten nähert.

§ 4. Beobachtungen.

Im Folgenden sind die Resultate einiger Beobachtungsreihen angeführt. Die Bestimmung der Temperaturcoefficienten ist bei diesen noch nicht vorgenommen, sodass die Mittelwerthe sich wohl noch um wenigens ändern werden. Die Spalte I gibt an, welche Druckhöhe genommen wurde, I bedeutet die oberste, II die mittlere, III die unterste Ausflussöffnung. Die vorletzte Spalte gibt die Mitteltemperatur T an, auf welche sich die Werthe von k beziehen.

Destillirtes Wasser.
Länge der Röhre $l = 9.8$ cm.

Druck- höhe	T_1	U	T_0	G	$\frac{k}{c}$	T	k
II	27,02	19,88	9,5	23,8872	0,0923	23,45	0,0924
I	26,88	21,32	9,58	33,0410	0,0882	24,10	0,0883
I	27,33	21,70	9,58	34,7185	0,0909	24,52	0,0910
I	29,97	23,42	9,58	33,8852	0,0905	26,69	0,0906
II	31,53	22,33	9,4	23,9609	0,0955	26,94	0,0957
I	34,72	26,53	9,58	35,2370	0,0962	30,62	0,0964
III	42,92	18,59	9,43	8,6320	0,0924	30,75	0,0926
I	36,12	27,58	9,6	35,2220	0,0944	31,85	0,0946
I	36,42	27,85	9,58	36,4430	0,0965	32,13	0,0967
II	40,23	27,36	9,5	25,1419	0,1015	33,80	0,1017
II	39,84	27,83	9,58	26,1290	0,0969	33,83	0,0971
I	39,24	29,20	9,6	35,6233	0,0968	34,22	0,0970
II	41,72	29,23	9,43	26,4034	0,0940	35,48	0,0943
Mittel						30,00	0,0945

Es wurde die spezifische Wärme bei 23° zu 1,001, bei 35° zu 1,003 angenommen.

Kupfervitriollösung.

3,1 Gewichtstheile Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.

Dichte $\rho = 1,03$. Länge der Röhre $l = 8,9$ cm.

Die mit einem Stern bezeichneten Beobachtungen wurden zur Berechnung von p_1 und p_2 benutzt; sie sind die Mittelwerthe aus je fünf Beobachtungen.

Druck- höhe	T_1	U	T_0	G	$\frac{k}{c}$	T	k
I	29,80	23,84	7,2	45,9500	0,0987	26,82	0,0938
II	32,00	24,40	7,2	35,0890	0,0956	28,20	0,0907
II	32,2	24,45	7,2	35,3975	0,0982	28,32	0,0933
* II	33,37	25,26	7,2	34,9341	0,0969	29,02	0,0920
* III	37,76	20,87	7,2	13,8571	0,0969	29,18	0,0920
* I	32,76	26,13	7,2	46,2492	0,0969	29,40	0,0920
III	38,5	20,6	7,0	14,1110	0,1002	29,55	0,0952
II	34,5	26,0	7,2	34,4400	0,0962	30,25	0,0913
II	34,8	26,2	7,2	34,8100	0,0974	30,5	0,0925
I	34,3	27,4	7,2	46,1735	0,0940	30,85	0,0891
I	34,7	27,6	7,2	46,6320	0,0970	31,15	0,0921
Mittel						29,39	0,0922

Die spezifische Wärme der Lösung wurde zu 0,95 angenommen.¹⁾

1) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. 1. p. 51. 1882.

Terpentinöl.

$$\rho = 0,872. \quad l = 9,8. \quad c = 0,45.$$

Druck- höhe	T_1	U	T_0	G	$\frac{k}{c}$	T	k
I	33,82	24,13	9,2	19,5123	0,0712	28,98	0,0307
II	36,04	22,82	9,2	13,5970	0,0709	29,43	0,0306
I	35,22	24,90	9,2	19,3055	0,0713	30,06	0,0308
II	38,10	23,84	9,2	13,5690	0,0711	30,97	0,0307
I	39,82	27,68	9,2	19,2695	0,0711	33,75	0,0307
Mittel						30,60	0,0307

Die aus den vorstehenden Versuchsreihen berechneten Werthe der Wärmeleitung k lassen zwar eine Aenderung derselben mit der Temperatur im allgemeinen erkennen, doch lässt sich der Werth derselben aus den Beobachtungen nicht entnehmen. Was die absoluten Werthe von k betrifft, so sind diese in ziemlicher Uebereinstimmung mit den Werthen, die Lorberg aus den Weber'schen Beobachtungen berechnet hat. Es ist für Wasser:

nach	Weber	Lorberg	Graetz.
	$k = 0,0857$ bei 23°	$0,09108$ bei 23°	$0,0945$ bei 30°

Mit dem von Lorberg berechneten Temperaturcoefficienten für Wasser würde sich aus den Weber'schen Beobachtungen ergeben $0,0940$ bei 30° , was mit dem von mir bestimmten Werth gut übereinstimmt. Auch die übrigen Zahlen von Weber sind kleiner als die meinigen, doch werden diese Differenzen wohl auch bei der exacten Berechnung der Weber'schen Versuche verschwinden. Folgende Zusammenstellung gibt die Werthe von k für die von mir untersuchten Flüssigkeiten, wobei sich meine Zahlen ungefähr auf die Temperatur 30° beziehen, während sich die Weber'schen auf die Temperatur 4° beziehen.

	k (Weber) (4°)	k (Graetz) (30°)
Wasser	0,0745	0,0945
Kupfervitriollösung . .	0,0710	0,0922
Alkohol	0,0292	0,0433
Zinkvitriollösung . .	0,0711	0,0920
Kochsalzlösung . . .	0,0692	0,0964
Terpentinöl	—	0,0307

$\frac{g}{cm \text{ min.}}$

Die angegebenen Versuche sollen nur die Anwendbarkeit der Methode zeigen, welche, wenn einmal eingerichtet, eine rasche und bequeme Bestimmung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten ermöglicht.

Physikal. Inst. d. Univ. München, 15. Oct. 1882.

**VI. Ueber das Verhältniss der specifischen Wärmen bei Gasen und Dämpfen¹⁾;
von P. A. Müller in Königsberg i. Pr.**

(Hierzu Taf. I Fig. 4.)

§ 1. Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen hat in der neueren Zeit durch die Aufstellung der mechanischen Wärmetheorie eine besondere Wichtigkeit erlangt. Die Werthe dieses Verhältnisses α , welche nur für wenige Stoffe nach verschiedenen Methoden hergeleitet sind, zeigen aber bedeutende Abweichungen, und es erscheint deshalb wohl wünschenswerth, diese Grösse durch eine andere Versuchsanordnung nochmals zu erforschen und für eine Anzahl von Gasen und Dämpfen festzustellen.

Hierzu will ich einen Apparat verwenden, welchen Assmann²⁾ angegeben hat. Seit jener Abhandlung ist diese Methode unberücksichtigt geblieben, was wohl daran liegen mag, dass Assmann sagt, er hätte nur schlechte Resultate erzielt, aber sein Werth des Verhältnisses der specifischen Wärme für Luft stimmt mit dem jetzt als richtig angenommenen $\alpha = 1,41$ innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler überein, und beruht seine Ansicht auf dem Vergleich seines Resultates mit den früheren Angaben anderer Beobachter.

Als Vortheile der Methode möchte ich anführen, dass nur die Schwingungszeit einer Flüssigkeitssäule zu beobachten

1) Auszug aus der Dissertation. Breslau 1882.

2) Assmann, Pogg. Ann. 85. p. 1. 1852.

ist, ferner, dass der Apparat die Abhängigkeit des Werthes κ vom Druck und der Temperatur zu berechnen gestattet, und nur eine Gasmenge von 2–3 l erforderlich ist, während doch Clément und Desormes 20 l und Röntgen sogar 70 l gebrauchten.

Als Nachtheil der Versuchsanordnung ist zu bezeichnen, dass sich nur solche Gase untersuchen lassen, welche die schwingende Flüssigkeitssäule, in meinem Falle Quecksilber, nicht angreifen, aber durch Anwendung verschiedener Flüssigkeiten wäre vielleicht auch dieser Uebelstand zu beseitigen.

Bevor ich zur Besprechung der Bestimmungsmethode von κ übergehe, fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. O. E. Meyer für die gütige Unterstützung meiner Arbeit meinen grössten Dank auszusprechen.

§ 2. Denken wir uns eine U-förmig gebogene Glasröhre theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so wird diese Flüssigkeit oscilliren müssen, wenn wir die Röhre durch einen Stoss aus ihrer Ruhelage entfernen, und wir können die Schwingungsdauer der Flüssigkeit bestimmen, falls die Glasröhre sogleich nach dem Stosse in ihre frühere Ruhelage zurückgeführt ist und selbst nicht mitschwingen kann.

Wenn wir nun die offenen Enden der Röhre durch Kugeln absperren und den ganzen Apparat auf dieselbe Art wie vorher bewegen, so wird sich die Schwingungsdauer der Flüssigkeitssäule ändern, weil das in den Kugeln enthaltene Gas durch die Schwingungen der Säule comprimirt und dilatirt wird und folglich durch die Compressionen und Dilatationen seinerseits den Bewegungen der Säule entgegenwirkt.

Betrachten wir diese Vorgänge im Apparat näher, so ergibt sich Folgendes:

Sei $A B C$ die Glasröhre und in diese die betreffende Flüssigkeit bis A und B gefüllt, so wird nach der mitgetheilten Bewegung dieselbe sich bis a in dem einen Schenkel heben und im anderen um ein gleiches Stück bis a^1 senken, wenn wir annehmen, dass der Querschnitt überall derselbe, gleich q sei. Nennen wir nun die Entfernung A bis $a^1 = x$ und l die Länge der ganzen Flüssigkeitssäule, D die Dichtigkeit der Flüssigkeit, ferner g die Beschleunigung der

Schwere, so ist $Aa^1 + Ba = ba = 2x$, und die bewegende Kraft wird $= -2gqx D$, und wir erhalten die Gleichung:

$$(I) \quad lqD \frac{d^3x}{dt^3} = -2gqx D \quad \text{oder} \quad \frac{d^3x}{dt^3} = -\frac{2gx}{l}.$$

Dieses ist aber die Pendelgleichung, deren Schwingungsdauer sich:

$$(II) \quad T = \pi \sqrt{\frac{l}{2g}} \quad \text{oder} \quad \frac{\pi^2}{T^2} = \frac{2g}{l}$$

ergibt.

Denken wir uns nun die beiden Kugeln aufgesetzt, welche das Volumen V_1 und V_2 haben mögen, und sei in beiden der Anfangsdruck derselbe, so erscheint nach ertheiltem Impulse auch die Differenz der beiden Drucke p_1 und p_2 infolge der Compression und Dilatation als bewegende Kraft, und zwar weil sie auf den Querschnitt q wirkt, als:

$$-(p_1 - p_2)q,$$

folglich wird die Differentialgleichung:

$$(III) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l} = \frac{(p_1 - p_2)}{lD},$$

worin sich die Differenz $p_1 - p_2$ auf folgende Art bilden lässt:

Wenn wir annehmen, dass während der Compression oder Dilatation keine Wärme nach aussen übergeht, so gilt die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie¹⁾:

$$p = P \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\kappa}$$

Wird keine Wärme von aussen bei meinen Ballons zugeführt, so ändert sich also der Druck in jedem einzelnen Ballon im umgekehrten Verhältniss der κ . Potenz des Volumens.

Es sei im ersten Ballon:

$$\text{zur Zeit } t = 0, \text{ der Druck } P, \text{ das Volumen } V_1$$

$$t = t, \quad P_1 \quad v_1 = V_1 - qx,$$

im zweiten Ballon:

$$\text{für } t = 0, \quad P \quad V_2,$$

$$t = t, \quad P_2 \quad v_2 = V_2 + qx,$$

so ist nach jenem Gesetze:

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 66.

$$p_1 = P \left(\frac{V_1}{v_1} \right) = P \left(\frac{V_1}{V_1 - qx} \right)^{\kappa} \quad \text{und}$$

$$p_2 = P \left(\frac{V_2}{v_2} \right)^{\kappa} = P \left(\frac{V_2}{V_2 + qx} \right)^{\kappa}.$$

Bisher galt p_1 und p_2 nur für einen Ballon bei den zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten der Compression und Dilatation, da aber diese Compression in dem einen Ballon zugleich mit einer Dilatation im anderen verbunden ist, so dürfen mit p_1 und p_2 auch die zu derselben Zeit herrschenden Drucke für beide Ballons bezeichnet werden, und (III) gilt nun für beide Kugeln.

Folglich wird die in Formel (III):

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{2gx}{l} - \frac{p_1 - p_2}{lD}$$

vorkommende Differenz:

$$p_1 - p_2 = P \left\{ \left(\frac{V_1}{V_1 - qx} \right)^{\kappa} - \left(\frac{V_2}{V_2 + qx} \right)^{\kappa} \right\},$$

oder die rechte Seite nach Potenzen von x entwickelt:

$$p_1 - p_2 = P \left\{ \left(1 + \frac{\kappa q}{V_1} x + \frac{\kappa(\kappa-1)}{1 \cdot 2} \frac{q^2}{V_1^2} x^2 + \dots \right) - \left(1 - \frac{\kappa q}{V_2} x + \frac{\kappa(\kappa-1)}{1 \cdot 2} \frac{q^2}{V_2^2} x^2 - \dots \right) \right\}.$$

Vernachlässigen wir hier die Glieder mit den höheren Potenzen, so wird:

$$p_1 - p_2 = P \kappa q \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) x = P \kappa q \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} x.$$

Führen wir hierin $P = \sigma g h$ ein, wo h die Höhe bezeichnet, welche in Millimetern Quecksilber dem herrschenden Druck entspricht, und σ die Dichtigkeit des Quecksilbers bedeutet, nehmen wir ferner als schwingende Flüssigkeit auch Quecksilber, so wird $D = \sigma$, und wir erhalten die Gleichung:

$$(IV) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{gx}{l} \left\{ 2 + \kappa h q \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \right) \right\}.$$

Nach Integration der beiden Formeln (I) und (IV) ergibt sich:

$$(V) \quad \kappa = \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \frac{2 V_1 \cdot V_2}{q h (V_1 + V_2)}.$$

§ 3. Die Construction meines Apparates war folgende:

Die U-förmige Glasröhre AB ist an ihren beiden Schenkeln mit Schlifflen versehen, sodass die beiden Kugeln V_1 und V_2 sich leicht aufsetzen und entfernen lassen. An die beiden Schenkel sind die Hähne d und e angeschmolzen, während auf dem entgegengesetzten Punkte der Peripherie die Platindrähte i und i^1 durch Siegelack eingekittet wurden. Zwischen die Hähne d und e wurde durch Gummischläuche die Röhre c gefügt, an welche die Röhren a , b und das Manometer f angeschmolzen waren. Um den Apparat evacuiren zu können, wurde a mit einer Wasserluftpumpe verbunden, b diente zur Einleitung der zu untersuchenden Gase und Dämpfe. Jene wurden durch Kautschukschläuche direct aus dem Entwicklungsapparat nach b geführt, diese entwickelten sich in einem kleinen Fläschchen, welches angefüllt mit der betreffenden Flüssigkeit luftdicht an b gefügt war. In die Röhre AB wurde reines Quecksilber gegossen, dessen Kuppen die Enden der Platindrähte i und i^1 berührten, welche mit dem electrischen Registrirapparat in Verbindung gebracht waren.

Der ganze Apparat war auf einem Brett befestigt, welches um eine horizontale eiserne Axe in Schwingungen versetzt werden konnte. (Vgl. Fig. 4.)

Um stets dieselbe Ruhelage zu erhalten und zugleich nur das Quecksilber in der U-förmigen Röhre schwingen zu lassen, hatte ich am Fussboden eine Schraube befestigt, gegen die der Apparat durch ein seitlich angebrachtes Gewicht gedrückt wurde. Auf der anderen Seite war eine Schnur angebunden, welche ich über mehrere Rollen bis zu meinem Beobachtungsplatze leitete, sodass ich durch einen Zug an dieser dem Brett eine seitliche Bewegung ertheilen konnte, die durch das Gewicht an der anderen Seite sogleich wieder vernichtet wurde, während das Quecksilber in der Röhre dem Impulse folgend in seiner Bewegung verharrete, bis es durch die entgegengesetzt wirkenden Kräfte nach etwa 50 Schwingungen in seine Ruhelage zurückgeführt war.

Die Berechnung der in meiner Gleichung (V) vorkommenden Grössen geschah folgendermassen:

Als Constanten erscheinen q , V_1 , V_2 , als Variable T , T_2 , h .

Da während meiner Beobachtungen die Röhre AB leider einige mal gesprungen ist, will ich hier nur die Werthe für den Apparat angeben, mit dem ich zuletzt beobachtet habe, und werde ich die anderen Angaben bei der Besprechung der betreffenden Gase mittheilen.

q der Querschnitt der Röhre AB an den Niveaustellen der Hg-Säule und innerhalb des Schwingungsgebietes wurde an zwei kleinen Theilen der Röhre bestimmt, die ich mir vor dem Anschmelzen der Schliffe hatte abschneiden lassen. Ich fand auf der einen Seite:

$$q = 4,0471 \text{ qcm, auf der anderen}$$

$$q = 3,9056 \text{ qcm, als das Mittel}$$

$$q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Die Radien betragen:

$$r = 11,35 \text{ mm}$$

$$r = 11,15 \text{ mm, im Mittel}$$

$$r = 11,25 \text{ mm.}$$

V_1 und V_2 sind Volumina der beiden Kugeln nebst den betreffenden Stücken der Röhre AB^1), welche von den Enden der Röhre bis zu den Kuppen der Quecksilbersäule reichen. V_1 und V_2 bestimmte ich durch Wägung mit H_2O und ausserdem durch Ausmessen vermittelt der Pipette, ich erhielt:

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm, } V_2 = 1162,80 \text{ ccm.}$$

Die Bestimmung von T , der Schwingungsdauer der Quecksilbersäule bei offenen Schenkeln, T_2 derjenigen, falls beide Kugeln ausgesetzt waren, geschah mit Hülfe eines electrischen Registrirapparates.

Hier will ich noch erwähnen, dass ich die Grössen T und T_2 bis auf die Tausendstel einer Secunde genau erhalten habe.

Da ich die Abhängigkeit von der Temperatur für α beobachten wollte, die Grösse meines Apparates aber nicht gestattete, ihn allein in einem abgesonderten Raume zu erwärmen, so variierte ich die Temperatur des Zimmers, und

1) Die Volumina der kleinen seitlichen Röhren bis zu den Hähnen d und e sind hierin schon mitenthalten.

zwar bewirkte ich Abkühlung dadurch, dass ich im Winter die Fenster während der Nacht geöffnet liess und dann am folgenden Tage Versuche anstellte, oder dass ich im Frühling bei geöffnetem Fenster vor Sonnenaufgang beobachtete. Die Erwärmung des Zimmers geschah durch Luftheizung und einen Hofmann'schen Gasofen, wodurch ich im Maximum 50° C. erhielt.

Zum Messen der Temperatur ϑ verwandte ich ein zwischen die Kugeln V_1 und V_2 gesetztes Thermometer, später jedoch führte ich in jede Kugel ein kleines Thermometer auf einem Glasstative ein. (Vgl. Fig. 4.)

Zur Variation des Druckes diente eine Wasserluftpumpe, welche mit der Röhre a in Verbindung stand. Da die Construction des Apparates die Anwendung von mehr als einer Atmosphäre ausschloss, so konnte ich nur kleinere Drucke benutzen. Die Ablesung geschah an dem Manometer f , für dessen Scala ich mir eine Correctionstabelle hergestellt hatte, und ich fand die Grösse h in meiner Formel aus dem abgelesenen Barometerstande H und der Angabe des Manometers h_1 gleich: $h = H \pm h_1$. Hierbei wurde natürlich H auf die Temperatur ϑ reducirt, welche bei dem betreffenden Versuche in den Kugeln herrschte.

In meiner Dissertation habe ich noch Correctionen auszubringen gesucht wegen der Reibung des Quecksilbers an der Wand der Glasröhre und wegen der Funken, welche an den Spitzen i und i' übersprangen, jedoch zeigte sich, dass sie in die Grenzen der Beobachtungsfehler fielen und also fortgelassen werden konnten.

§ 4. Es mag hier noch die allgemeine Bemerkung eingeschaltet werden, dass der Apparat vor der Beobachtung mehrere mal, meistens drei- bis viermal, mit dem betreffenden Gase gefüllt und wieder evacuirt wurde, sodass eine ungehörige Beimischung eines anderen Stoffes, der etwa vorher untersucht war, nicht möglich gewesen ist.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Columne die Schwingungsdauer T bei offenen Schenkeln, die zweite den Werth T_2 bei geschlossenen Schenkeln, die dritte die Temperatur ϑ innerhalb der Kugeln, die vierte die dem

Druck entsprechende Quecksilberhöhe und die letzte den resultirenden Werth von α , dem Verhältniss der beiden specifischen Wärmen.

Luft.

Von der grossen Zahl der angestellten Versuche will ich nur die folgenden mittheilen, welche eine genügende Uebersicht über α geben, zumal auch die anderen Beobachtungen dieselben Werthe zeigen und nur dienen, zu prüfen, ob nach der Untersuchung eines Stoffes die Brauchbarkeit des Apparates irgendwie gelitten hätte.

Für Luft war:

Tabelle I.

T Sec.	T_2 Sec.	$\theta^\circ \text{C.}$	h cm	α	T Sec.	T_2 Sec.	$\theta^\circ \text{C.}$	h cm	α
0,6307	0,5434	22,0	76,98	1,412	0,7484	0,6443	16,4	73,12	1,401
	0,5721		48,30	1,396		0,6739		61,75	1,401
0,6287	0,5428	13,5	75,95	1,408		0,6925		35,09	1,410
	0,5671		51,55	1,392	0,7484	0,6432	16,5	74,96	1,392
0,6317	0,5456	14,0	76,32	1,397		0,6552		64,18	1,399
	0,5753		45,95	1,401		0,6710		50,86	1,413
0,6299	0,5457	13,5	76,44	1,393	0,7492	0,6432	19,2	74,54	1,411
	0,5813		38,75	1,408	0,7457	0,6 44		70,89	1,403
0,6300	0,5432	12,0	76,32	1,416		0,6652		53,30	1,411
0,6318	0,5466	16,6	74,81	1,406	0,7491	0,6488	14,8	69,35	1,409
0,6312	0,5455	17,0	75,75	1,401		0,6640		56,50	1,416
0,6348	0,5484	10,7	75,09	1,414		0,6807	13,7	44,30	1,397
0,6309	0,5455	16,5	75,95	1,394		0,6954		33,40	1,407
0,6306	0,5461	18,5	74,20	1,407		0,6708	14,8	51,30	1,413

Mittelwerth 1,4046

Während der ersten vierzehn Beobachtungen war:

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm},$$

bei den folgenden sieben Versuchen:

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,80 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm},$$

und bei den letzten:

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}.$$

Die verwendete Luft war durch eine Flasche mit Kalilauge, eine solche mit concentrirter Schwefelsäure und ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet worden.

Der gefundene Werth $\alpha = 1,4046$ erscheint etwas kleiner als der sonst beobachtete 1,410, stimmt jedoch mit demjenigen von Röntgen 1,405 gut überein und weicht auch von den früheren Beobachtungen nicht bedeutend ab.

Eine Abhängigkeit des α von der Temperatur oder dem Druck kann ich aus der Tabelle nicht schliessen, was ja auch mit den sonst bekannten Eigenschaften der Luft übereinstimmt.

Sauerstoff O_2 .

Er wurde aus chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd entwickelt und durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Tabelle II.

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7472	0,6443	16,3	72,43	1,403	0,7475	0,6964	20,5	31,59	1,410
	0,6524		65,23	1,409		0,6432		73,73	1,401
	0,6616		57,96	1,400		0,6573		61,50	1,406
	0,6711	16,0	50,58	1,397		0,6645	20,4	55,93	1,399
	0,6831		41,56	1,393		0,6710		50,54	1,405
	0,6892	16,4	36,72	1,406		0,6853	20,6	39,96	1,401

Mittelwerth 1,4025

Diese Zahl stimmt sehr gut mit anderen Beobachtungen überein, denn es fanden;

Regnault 1,402, Masson 1,401, Dulong 1,398.

Eine Variabilität mit Druck oder Temperatur ist nicht bemerkbar.

Kohlensäure CO_2 .

Dieses Gas wurde entwickelt aus weissem schlesischen Marmor und Salzsäure, geleitet durch Flaschen mit Wasser, kohlensaurem Kali, schwefelsaurer Eisenlösung, durch zwei Flaschen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, und 2 Röhren mit Holzkohle, getrocknet durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium.

Tabelle III.

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7493	0,6514	17,1	75,20	1,260	0,6329	0,6995	33,0	34,63	1,260
	0,6569		69,54	1,269		0,5537		75,89	1,265
	0,6665		61,24	1,266		0,5632		65,09	1,261
	0,6707		57,78	1,260		0,5722		55,19	1,268
	0,6781	16,8	51,20	1,266	0,7497	0,5816	33,1	45,29	1,272
	0,6853		45,47	1,262		0,5927		34,79	1,261
	0,6911		40,73	1,265		0,6481		78,43	1,265
	0,6985		34,78	1,271		0,6534		73,50	1,262
0,7497	0,7096	16,6	26,55	1,272	0,6603	0,6603	33,4	66,85	1,268
	0,6521		74,48	1,268		0,6678		60,40	1,263
	0,6587		68,34	1,267		0,6735		55,22	1,270
	0,6657		62,30	1,263		0,6791		50,82	1,262
	0,6707	9,4	57,72	1,267	0,6856	0,6856		45,30	1,266
	0,6775		51,99	1,266		0,6945		38,46	1,260
	0,6853		45,59	1,265		0,7013		33,12	1,265
	0,6916		40,50	1,268		0,7084		27,82	1,267

Mittelwerth 1,2653

Bei dem 18. bis 22. Versuch war:

$V_1 = 1221,5$ ccm, $V_2 = 1194,6$ ccm, $q = 3,856$ qcm,
bei allen anderen aber:

$V_1 = 1175,6$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Die Werthe von α zeigen im Maximum eine Abweichung von $\frac{1}{2}\%$, und dürfte diese Tabelle für die Richtigkeit der Untersuchungsmethode überhaupt gewichtig sein.

Die Zahl $\alpha = 1,2653$ ist in Uebereinstimmung mit anderen Werthen; denn es fanden:

Regnault 1,268 und Masson 1,274,
abweichende Resultate erhielten:

Cazin 1,291, Dulong 1,322 und Röntgen 1,305.

Worauf diese Abweichungen beruhen, ist nicht abzusehen.
Eine Aenderung des Werthes α mit der Temperatur oder dem Drucke ist nicht sichtbar.

Chlorwasserstoff HCl.

Er wurde entwickelt aus Steinsalz und Schwefelsäure, gewaschen durch H_2O und getrocknet durch H_2SO_4 und $CaCl_2$.

Tabelle IV.

 $V_1 = 1175,6 \text{ ccm}, V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, q = 3,9763 \text{ qcm.}$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7462	0,6374	18,8	78,49	1,418	0,7520	0,6728	31,0	50,31	1,391
	0,6475		68,65	1,401		0,6887	30,6	38,57	1,387
	0,6552		61,92	1,407		0,6428	41,0	76,19	1,396
	0,6634	18,9	55,61	1,401		0,6747		51,19	1,388
	0,6905		34,76	1,417		0,6862		42,19	1,399
0,7489	0,6424	33,4	75,36	1,396		0,6923	41,1	37,49	1,408
	0,6473		71,62	1,385		0,7010		32,00	1,381
	0,6556		64,58	1,385		0,7098	41,0	25,66	1,399
	0,6625	31,2	58,10	1,401					
	Mittelwerth								

Dieser Werth weicht von den Beobachtungen Regnault's $\alpha = 1,422$ ab, ist aber denjenigen Masson's $\alpha = 1,392$ fast gleich, und es ist mir die Ursache des Fehlers von ca. 2,4% nicht bekannt.

Bromwasserstoff HBr.

Er wurde entwickelt durch Auftropfen von Brom auf angefeuchteten rothen Phosphor, gewaschen durch Wasser, und durch eine Röhre mit feuchtem Phosphor und Gläserben sowie eine Chlorcalciumröhre geleitet.

Tabelle V.

 $V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, q = 3,9763 \text{ qcm.}$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7501	0,6601	10,3	63,92	1,363	0,7514	0,6563	30,5	66,54	1,367
	0,6638		59,92	1,356		0,6635		60,83	1,362
	0,6652		58,41	1,363		0,6684		56,42	1,368
	0,6776	49,58	1,350	0,6751		50,96		1,370	
	0,6854	42,86	1,353	0,6846		43,97	1,360		
0,7505	0,6468	18,8	75,24	1,351		0,6480	37,8	74,12	1,363
	0,6501		71,66	1,362		0,6594		63,90	1,370
	0,6569		65,13	1,371		0,6720		53,72	1,366
	0,6791	18,9	47,54	1,363		0,6853		43,21	1,372
	0,6858		42,53	1,361		0,6922		39,19	1,366
0,7512	0,7038	30,8	29,47	1,365		0,7044		29,39	1,375
	0,6517		70,85	1,361					
	Mittelwerth								1,3647

Für HBr ist $\alpha = 1,43$ von K. Strecker gefunden, und zeigt sich also eine grössere Abweichung.

Die Abweichungen vom Mittel betragen 1% im Maximum und zeigen keine Regelmässigkeit, aus der sich eine Variabilität mit Druck und Temperatur folgern liesse.

Schweflige Säure SO_2 .

Sie wurde entwickelt aus Kupfer und Schwefelsäure und geleitet durch Wasser und zwei Flaschen mit Schwefelsäure.

Tabelle VI.

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	κ	T	T_2	ϑ	h	κ
0,6345	0,5558	17,5	75,02	1,265	0,6310	0,5992	16,5	27,08	1,257
	0,5655		64,82	1,252		0,5523		75,95	1,258
	0,5740		55,22	1,258		0,5613		65,35	1,263
	0,5919		37,32	1,250	0,6311	0,5699	33,7	56,15	1,259
0,6309	0,5518	15,5	76,84	1,252		0,5494		79,81	1,252
	0,5602		66,98	1,255		0,5621		65,41	1,246
	0,5700		56,48	1,248		0,5723		53,71	1,256
	0,5783		47,18	1,267		0,5803		45,11	1,268
	0,5883		37,58	1,252		0,6020		24,61	1,256

Mittelwerth 1,2563

Dieser Werth $\kappa = 1,2563$ ist mit dem von Regnault gefundenen 1,256 congruent und differirt mit den Beobachtungen von Masson $\kappa = 1,248$ und Cazin 1,262 nur um ca. 0,7%, eine Grösse, die wohl unter die Beobachtungsfehler fallen dürfte.

Eine Veränderlichkeit mit Druck oder Temperatur ist nicht zu bemerken.

Schwefelwasserstoff H_2S .

H_2S wurde hergestellt aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, geleitet durch Wasser und Chlorcalcium.

Tabelle VII.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	κ	T	T_2	ϑ	h	κ
0,7485	0,6630	17,4	63,00	1,279	0,7485	0,6619	30,4	63,48	1,272
	0,6702		56,77	1,279		0,6702		56,44	1,270
	0,6755		51,98	1,285		0,6864		42,70	1,279
	0,6842	17,5	45,26	1,274		0,6920		38,54	1,272
	0,6996		33,37	1,272		0,6989		33,31	1,271
	0,7094		25,90	1,284	0,7485	0,6545	39,5	71,36	1,279
0,7190	0,6576	10,3	68,20	1,277		0,6654		61,83	1,274
	0,6632		62,99	1,282		0,6750		53,20	1,283
	0,6725	10,2	55,57	1,270		0,7010		33,00	1,272
	0,6801		49,01	1,272		0,6572	40,0	69,03	1,276
0,7475	0,6475	30,3	76,74	1,271	0,7485	0,6667		60,34	1,282
	0,6538		70,52	1,278		0,6736		55,00	1,270

Mittelwerth 1,2759

Diese Zahl weicht sowohl von dem Werthe Regnault's 1,312 als auch dem Masson's 1,258 bedeutend ab, ist aber sehr nahe dem Mittelwerth beider. Eine Variation mit Druck oder Temperatur zeigt sich nicht.

Schwefelkohlenstoff CS_2 .

Käuflicher Schwefelkohlenstoff wurde durch Schütteln mit Quecksilber gereinigt, dann destillirt und besass den Siedepunkt bei 46°C .

Tabelle VIII.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α
0,7492	0,7173	21,3	22,31	1,195
	0,7247		16,99	1,189
	0,7176		22,15	1,192
	0,7241	29,8	17,34	1,199
0,7489	0,6967		39,64	1,184
	0,6997		36,15	1,180
	0,7069	30,0	30,36	1,182
	0,7143		24,33	1,194
0,7489	0,7224	30,2	18,29	1,198
	0,7034		33,05	1,185
	0,7117	30,0	26,36	1,194
	0,7205		19,80	1,189
	0,6818		50,49	1,199
	0,6895	39,7	44,63	1,180
	0,6952		39,90	1,180
	0,7034		33,15	1,180
	0,6863	39,8	47,14	1,186
	0,6923		42,16	1,188
	0,6988		36,52	1,193

Mittelwerth 1,1890

Für diesen Dampf ist die Grösse α bisher noch nicht bestimmt gewesen, der gefundene Werth 1,189 weicht von der nach Regnault's Beobachtungen berechneten Zahl 1,197 um $0,8\%$ ab, jedoch finden sich in der Tabelle auch mehrere Werthe, die nur um $0,2\%$ von jenem abweichen.

Ammoniak NH_3 .

Er wurde entwickelt aus Salmiak und Aetzkalk, geleitet durch Wasser und Kalihydrat.

Tabelle IX.

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	κ	T	T_2	ϑ	h	κ
0,6338	0,5519	17,0	75,64	1,262	0,6331	0,5758	17,5	53,24	1,259
	0,5657		68,54	1,259		0,5842		44,54	1,262
	0,5740		54,34	1,264		0,5576		71,82	1,260
	0,5833	18,0	44,54	1,269		0,5647		64,02	1,258
	0,5940		34,54	1,259		0,5737		54,12	1,257
0,6343	0,5555		75,51	1,260	0,6340	0,5835	19,0	44,02	1,261
	0,5649	10,7	64,71	1,262		0,5946		33,32	1,257
	0,5737		55,01	1,267		0,5551		74,36	1,266
0,6340	0,5545		75,79	1,269		0,5739		53,76	1,264
	0,5655	30,1	63,99	1,258		0,5940		34,46	1,257
	0,5742		54,29	1,263		0,5548		74,36	1,271
0,6341	0,5560		75,04	1,261		0,5650	20,2	64,25	1,261
	0,5657		63,84	1,264		0,5944		34,05	1,267

Mittelwerth 1,2622

Der gefundene Werth 1,2622 weicht von den bisherigen Beobachtungen ebenso bedeutend ab, wie diese voneinander, denn es erhielt:

Regnault 1,300, Cazin 1,328, Masson 1,239.

Eine Veränderung mit Temperatur oder Druck findet nicht statt.

Methan CH_4 .

Dieses Gas wurde durch Erhitzen eines Gemenges aus essigsauerm Natron und Natronkalk entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure, Wasser und Chlorcalcium geleitet.

Tabelle X.

$$V_1 = 1239,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1212,5 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	κ	T	T_2	ϑ	h	κ
0,6307	0,5489	18,5	76,21	1,332	0,6307	0,5504	30,0	76,21	1,308
	0,5603		65,81	1,290		0,5602		64,89	1,309
	0,5701		54,71	1,299		0,5811		42,54	1,330
0,6306	0,5491	19,0	76,63	1,323		0,5976		27,64	1,311
	0,5679		55,63	1,331		0,6103		16,39	1,320
	0,5870		36,93	1,326					

Mittelwerth 1,316

Eine gute Uebereinstimmung zeigt sich mit der Zahl von Masson 1,315, dagegen findet Regnault 1,265; die Abweichungen vom Mittel betragen circa 1 Proc.

Methylchlorid CH_3Cl .

In eine kochende Lösung von Chlorzink in Methylalkohol wurde trockenes Salzsäuregas geleitet, das freie Methylchlorid gelangte durch einen Rückflusskühler und eine Flasche mit Wasser in einen Gasometer und von dort durch ein Chlorcalciumrohr in den Apparat. (Tab. XI).

Tabelle XI.

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,6290	0,5528	17,2	77,70	1,189	0,7485	0,6550	17,3	74,92	1,202
	0,5605		68,10	1,192		0,6627		67,65	1,200
	0,5707		56,30	1,196		0,6660		64,52	1,201
	0,5804		45,40	1,204		0,6709		60,52	1,191
	0,5907		34,80	1,206		0,6758		55,67	1,199
0,6280	0,6015	16,1	24,60	1,193		0,6815		50,42	1,205
	0,5609		65,51	1,211		0,6876		45,52	1,196
	0,5708		55,11	1,196		0,6949		39,42	1,197
	0,6084		17,01	1,202		0,6571		75,82	1,204

Mittelwerth 1,1991

Für die Richtigkeit dieses Werthes spricht der Umstand, dass die Abweichungen der Einzelbeobachtungen vom Mittel sehr gering sind, obgleich zwei verschiedene Volumina verwendet wurden, da ein Apparat inzwischen gesprungen war.

Bei den ersten neun Beobachtungen war:

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm}$$

bei den folgenden:

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}$$

Frühere Beobachtungen zum Vergleich liegen nicht vor.

Chloroform CHCl_3 .

Es wurde diese Chlorverbindung aus einer hiesigen Handlung bezogen, dann mit kohlensaurem Kali, später mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und fractionirt. Die verwendete Flüssigkeit hatte ihren Siedepunkt bei 61—62 C.

Wegen der Höhe dieses Punktes konnte ich den Dampf nur bei geringem Druck und hoher Temperatur beobachten, da er sich sehr leicht condensirte. (Tab. XII).

Tabelle XII.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten sechs Beobachtungen war $T = 0,7478$,
bei den folgenden $T = 0,7499$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7255	22,5	16,55	1,105	0,7340	38,1	11,57	1,113
0,7291		13,81	1,100	0,7284		19,87	1,102
0,7325		11,23	1,099	0,7295		14,94	1,113
0,7257	22,6	16,36	1,108	0,7330	38,5	12,25	1,119
0,7316		11,82	1,112	0,7230		20,06	1,103
0,7356		8,80	1,114	0,7274		16,23	1,112
0,7218	37,2	20,82	1,118	0,7311		13,71	1,116
0,7283		15,90	1,111				

Mittelwerth 1,110

Nach den Beobachtungen von Regnault ist $\alpha = 1,119$,
differirt also mit dem vorstehenden um ca. 1 Proc. Hier
scheint sich eine Abhängigkeit vom Druck zu zeigen, denn
bei mehreren Angaben wächst der Werth von α mit abneh-
mendem Druck.

Methylen bichloratum CH_2Cl_2 .

Das Methylenchlorid war von Trommsdorf bezogen,
wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und mit Phosphor-
säureanhydrid geschüttelt. Bei der Destillation zeigte es
einen Siedepunkt von 45°C .

Tabelle XIII.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten acht Beobachtungen war $T = 0,7473$,
bei den folgenden $T = 0,7478$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7044	24,3	33,61	1,123	0,6879	40,8	47,71	1,116
0,7053		32,41	1,109	0,6912		44,56	1,121
0,7072		30,50	1,121	0,6948		41,67	1,115
0,7106	24,4	28,00	1,110	0,6971	41,6	39,28	1,124
0,7120		26,70	1,117	0,7008		35,45	1,147
0,7149	24,3	24,48	1,112	0,7050	42,0	31,83	1,150
0,7159		23,63	1,113	0,7106		28,09	1,119
0,7177	24,2	21,98	1,126	0,7213		19,94	1,101
0,6849		39,1	1,103	0,7242		17,40	1,114

Mittelwerth 1,1192

Eine Abhängigkeit von Druck oder Temperatur ist vielleicht ersichtlich.

Aethylen C_2H_4 .

Dieses Gas wurde entwickelt aus Alkohol und Schwefelsäure, geleitet durch einen Rückflusskühler, Wasser und Kalilauge in einen Gasometer; von dort gelangte es durch Schwefelsäure, Kalilauge und Chlorcalcium in den Apparat.

Tabelle XIV.

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Bei den ersten sieben Beobachtungen war $T = 0,7484$, bei den folgenden sieben war $T = 0,7472$ und bei den letzten $T = 0,7483$.

T_2	ϑ	h	x	T_2	ϑ	h	x
0,6506	15,3	76,83	1,240	0,6935		37,84	1,251
0,6625	15,4	65,63	1,241	0,7060		28,14	1,256
0,6729	15,3	56,43	1,238	0,7171		20,34	1,240
0,6832		47,23	1,247	0,6498	29,5	77,39	1,243
0,6980	15,4	35,73	1,239	0,6625		65,79	1,235
0,7136		23,63	1,247	0,6714		57,39	1,243
0,7257		15,03	1,246	0,6893		42,39	1,241
0,6485	16,7	77,34	1,248	0,7045		30,29	1,246
0,6604		66,59	1,245	0,7114		25,39	1,234
0,6670		60,34	1,244	0,7257		14,99	1,243
0,6804		48,84	1,242				

Mittelwerth 1,243

Der Vergleich mit früheren Beobachtungen ergibt eine Uebereinstimmung bis auf 1 Proc. mit Masson 1,257 und Cazin 1,257, dagegen weicht der Werth von Regnault 1,125, um ca. 12 Proc. ab.

Ein Einfluss der Temperatur oder des Druckes zeigt sich nicht.

Aldehyd C_2H_4O .

In Acetaldehyd der Fabrik von Trommsdorf wurde trockenes Ammoniak geleitet, woraus Acetaldehydammoniak krystallisirte. Dieses Salz wurde durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit dann destillirt, wobei ein Siedepunkt von 21°C . sich zeigte.

Tabelle XV.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm,
 $T = 0,74776$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,6765	22,7	57,46	1,131	0,7023	—	34,19	1,144
0,6826		51,88	1,130	0,7068		30,20	1,158
0,6865		48,16	1,133	0,7113		26,59	1,160
0,6933		42,37	1,130	0,7166		22,40	1,163
0,6977		38,18	1,140	0,7233		17,26	1,166

Mittel 1,1455

Für diesen Dampf liegen frühere Beobachtungen nicht vor, und deshalb ist es um so mehr zu bedauern, dass durch ein Versehen ein Theil meiner Flüssigkeit unbrauchbar wurde, sodass ich nur jene zehn Versuche anstellen konnte. Aus ihnen folgt eine deutliche Abhängigkeit der Grösse α vom Druck, und es erscheint mir aus dieser Ursache die Angabe des Mittels $\alpha = 1,1455$ etwas unrichtig.

Aethylchloroform $C_2H_5Cl_3$.

Diese Substanz wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und fractionirt, in Verwendung kam der Theil, welcher den Siedepunkt bei $71-72^\circ$ C. besass.

Tabelle XVI.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm,
 $T = 0,7477$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7225	44,3	19,16	1,043	0,7263	43,5	17,06	1,029
0,7252		17,83	1,040	0,7276		15,88	1,037
0,7300		13,84	1,038	0,7316		12,58	1,039
0,7347	44,1	10,11	1,038	0,7347	43,7	10,12	1,037
0,7380		7,54	1,031	0,7374		8,00	1,039

Mittel 1,0371

Eine grössere Variation des Druckes oder der Temperatur gestattete die Höhe des Siedepunktes nicht, und die Abweichungen der angeführten Ziffern sind wohl als Beobachtungsfehler anzusehen.

Frühere Angaben liegen nicht vor.

Aethylchlorid C_2H_5Cl .

Die kalte Lösung von Zinkchlorid in Alkohol wurde durch Chlorwasserstoff gesättigt und dann erwärmt. Das gebildete Aethylchlorid gelangte durch Wasser und Chlorcalcium in ein Gefäß, welches in einer Kältemischung stand und nach der Füllung zugeschmolzen wurde. Dieses Gefäß wurde dann zum Versuch direct am Apparat befestigt.

Tabelle XVII.

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Bei den ersten neun Beobachtungen war $T = 0,7485$, bei den folgenden $T = 0,7496$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,6571	21,2	78,40	1,117	0,6589	29,5	78,00	1,111
0,6692		66,10	1,117	0,6701		65,65	1,127
0,6768		59,20	1,109	0,6768		59,05	1,130
0,6822		53,40	1,122	0,6828		54,00	1,119
0,6881		48,50	1,111	0,6870		49,90	1,125
0,6923		44,50	1,116	0,6924		45,40	1,115
0,6992		37,90	1,131	0,6987		39,50	1,125
0,7046		32,90	1,147	0,7096		34,80	1,142
0,7122		26,60	1,153	0,7109		28,70	1,146
						Mittel	1,1257

Der Werth 1,1257 differirt mit demjenigen von Regnault 1,126 um ca. 0,03 Proc., bestätigt also dessen Resultat.

Eine Variation mit abnehmendem Druck scheint sich zu zeigen.

Aethylen bichloratum $C_2H_4Cl_2$.

Diese Kohlenstoffverbindung wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und fractionirt, der verwendete Theil besass den Siedepunkt bei $84-85^\circ C$.

Tabelle XVIII.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,5 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm},$$

$$T = 0,7467.$$

T_2	ϑ	h	x	T_2	ϑ	h	x
0,7345	42,2	9,03	1,090	0,7409	42,2	4,25	1,092
0,7380		6,46	1,072	0,7324		10,59	1,098
0,7313		11,50	1,082	0,7365		7,60	1,083
0,7345	42,3	9,03	1,089	0,7403		4,72	1,079
0,7386		5,90	1,094	Mittel 1,0854			

Regnault hat für diesen Dampf den Werth 1,097 gefunden, also 1 Proc. grösser als das obige Mittel, und ver-
muthete ich, dass dieses in den Beobachtungsfehlern begründet
ist, die bei meiner Versuchsanordnung mit Abnahme des
Druckes wachsen, weil T^2/T_2^2 dann sehr klein wird, und
der Einfluss der letzten Ziffern von T und T_2 wächst.

Methyläther C_2H_6O .

Beim Erhitzen von Schwefelsäure und Methylalkohol
auf $140^\circ C$. entwickelte sich das Gas und gelangte durch
einen Rückflusskühler in concentrirte Schwefelsäure, welche
es absorbirt. Bei dem Zutropfen von Wasser wurde es frei,
und erreichte durch Kalilauge und Chlorcalcium den Apparat.

Tabelle XIX.

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Bei den ersten acht Beobachtungen war $T = 0,7478$, bei
den folgenden $T = 0,7488$.

T_2	ϑ	h	z	T_2	ϑ	h	z
0,6604	5,8	75,19	1,1063	0,6599	30,1	75,98	1,1138
0,6660		69,39	1,1073	0,6648		70,83	1,1152
0,6709	5,7	64,59	1,1062	0,6703	30,2	65,58	1,1110
0,6807	5,8	54,99	1,1093	0,6756		60,48	1,1106
0,6849		51,09	1,1082	0,6808	30,25	55,18	1,1177
0,6910	5,9	45,49	1,1095	0,6912		45,98	1,1090
0,7167	5,8	28,59	1,1080	0,7175	30,2	23,58	1,1091
0,7199		21,19	1,1035	0,7039		34,68	1,1152
		Mittel	1,1072	0,7110	30,3	28,81	1,1109
				0,7244		17,95	1,1172
				Mittel 1,1127			

Bei diesem Gase zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass
die Grösse z mit zunehmender Temperatur grösser wird, da-
gegen vom Druck unabhängig ist.

Frühere Beobachtungen zum Vergleichen liegen nicht vor.

Methylal $C_3H_8O_2$.

Diese Kohlenwasserstoffverbindung war von Tromms-
dorf bezogen, wurde mit kohlensaurem Kali, Phosphorpen-
t-oxd versetzt und fractionirt. Der verwendete Theil besass
den Siedepunkt bei $41-42^\circ C$.

Tabelle XX.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten vier Versuchen war $T = 0,7501$, bei den folgenden fünf dann $T = 0,7516$ und bei den übrigen $T = 0,7503$.

T_2	ϑ	h	κ	T_2	ϑ	h	κ
0,7270	12,7	17,75	1,067	0,7095	37,3	32,05	1,082
0,7305		14,78	1,072	0,7130		29,02	1,084
0,7255		19,09	1,063	0,7176		25,17	1,086
0,7309		14,63	1,068	0,7238		19,88	1,099
	22,5	Mittel	1,065	0,7070	36,8	34,16	1,081
				0,7128		29,08	1,080
				0,7268		17,41	1,104
0,7167		27,11	1,081	0,6981		42,04	1,082
0,7290		22,08	1,074	0,7027	37,2	37,69	1,089
0,7283		17,85	1,069	0,7079		32,36	1,118
0,7285		17,53	1,079	0,7141		28,17	1,082
0,7315		15,28	1,071	0,7202		22,83	1,094
		Mittel	1,075	0,6764	42,1	62,44	1,081
				0,6874		51,62	1,087
	0,6944			45,45		1,080	
	0,7002			39,51		1,099	
			0,7066		33,91	1,101	
			0,7137		28,39	1,085	
			0,7196		23,59	1,080	
Mittel 1,094							

Das Methylal zeigt in der Tabelle 3 verschiedene Mittelwerthe, und zwar wächst wieder α mit steigender Temperatur, vom Druck dagegen erscheint die Grösse α unabhängig.

Frühere Beobachtungen sind nicht vorhanden.

Aethyläther $C_4H_{10}O$.

Gewöhnlicher Schwefeläther wurde mit destillirtem Wasser geschüttelt, durch kohlen-saures Kali entwässert, destillirt, mit metallischem Natrium versetzt und zeigte beim Fractioniren $35^\circ C$.; durch eine Chlorcalciumröhre gelangte er in den Apparat.

Tabelle XXI.

$V_1 = 1180,95$ ccm, $V_2 = 1162,8$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten fünf Beobachtungen war $T = 0,7489$, bei den folgenden $T = 0,7502$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7142	22,5	28,64	1,024	0,6807		61,72	1,024
0,7187		24,76	1,023	0,6875	45,4	54,60	1,029
0,7219		22,04	1,017	0,6946		47,35	1,036
0,7266		17,64	1,039	0,7013	45,4	41,55	1,023
0,7314	23,0	13,74	1,041	0,7072	45,5	35,55	1,038
0,6693	45,4	73,97	1,020	0,7123		31,37	1,026
0,6734		69,84	1,017	0,7188	45,4	25,38	1,036
0,6796	45,3	62,60	1,027	0,7299		15,96	1,040

Mittel 1,0287

Bei diesem Dampf zeigt sich die Abhängigkeit der Grösse α von der Temperatur nicht so deutlich wie beim Methylal, sie scheint aber dennoch vorhanden zu sein und würde wohl bei einer grösseren Temperaturdifferenz mehr hervortreten.

Nach dieser Angabe der Resultate für die einzelnen Gase und Dämpfe will ich in einer neuen Tabelle alle gefundenen Mittelwerthe zusammenstellen und einige allgemeine Bemerkungen hinzufügen.

In der ersten Columnne stehen die Namen der betreffenden Stoffe, in der zweiten ihre chemischen Zeichen, in der dritten die Atomzahlen, nach welchen die Gase in dieser Tabelle geordnet sind. Die vierte und fünfte Columnne enthält die Druckhöhen, die sechste und siebente die Temperatur und die achte den gefundenen Werth von α .

Bei Druck und Temperatur gebe ich das Maximum und Minimum an, für welches die betreffende Zahl α gilt; wo α variiert, sind besondere Horizontalreihen verwendet.

Unter den Resultaten von α herrscht die Gesetzmässigkeit, dass sie mit steigender Atomzahl abnehmen, Ausnahmen ergeben sich jedoch mehrere.

Die Grenzwerte, welche Pilling¹⁾ für das Verhältniss α in seiner Abhängigkeit von der Atomzahl berechnet, gelten nach den vorstehenden Beobachtungen nicht für alle Gase mit zwei Atomen, denn die Verbindungen des Chlors und Broms zeigen zu kleine Angaben, was von Strecker²⁾ ebenfalls für Chlor, Brom, Jod selbst beobachtet ist. Dieser Ein-

1) Pilling, Ueber die Beziehung der Wärmecapacität. Jena 1876.

2) Strecker, Wied. Ann. 13. p. 20. 1881.

Tabelle XXII.

Name	Chem. Zeichen	Atomzahl	Druckhöhe		Temperatur		x
			Max.	Min.	Max.	Min.	
Luft			76,98	33,40	22,0	12,0	1,4062
Sauerstoff	O ₂	2	73,73	31,59	20,6	16,4	1,4025
Chlorwasserstoff	HCl	2	78,49	25,66	41,1	18,8	1,3980
Bromwasserstoff	HBr	2	75,24	29,39	37,8	10,1	1,3647
Kohlensäure	CO ₂	3	75,89	27,82	33,7	9,4	1,2653
Schweflige Säure	SO ₂	3	79,81	24,61	33,7	15,5	1,2562
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3	76,74	25,90	40,0	10,2	1,2759
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	3	70,49	16,99	39,8	21,3	1,1890
Ammoniak	NH ₃	4	75,64	33,32	30,1	10,7	1,2622
Methan	CH ₄	5	76,63	16,39	30,0	18,5	1,3160
Methylchlorid	CH ₃ Cl	5	77,70	17,01	17,3	16,1	1,1991
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	5	50,82	17,40	42,0	24,2	1,1192
Chloroform	CHCl ₃	5	20,82	8,80	38,5	22,5	1,1100
Aethylen	C ₂ H ₄	6	77,89	14,99	29,5	15,3	1,2430
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	7	57,46	17,26	22,7	22,7	1,1455
Aethylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	8	78,40	26,60	29,5	21,2	1,1257
Aethylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	8	11,50	4,72	42,3	42,1	1,0854
Methylchloroform	C ₂ H ₃ Cl ₃	8	19,96	8,00	44,3	43,5	1,0371
Methyläther	C ₂ H ₆ O	9	75,19	21,19		5,7	1,1072
			75,98	17,95	30,3		1,1127
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂	13	17,75	14,63		12,7	1,0650
			27,11	15,28		22,5	1,0750
			62,44	17,41	42,1	36,8	1,0940
Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	15	73,97	13,74	45,4	22,5	1,0288

fluss des Chlors zeigt sich recht deutlich bei Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform, bei welchen trotz gleicher Atomzahl der Ersatz je eines Atoms H durch Cl ein sichtbares Sinken des Werthes von x bewirkt. Ebenso erfolgt bei Aethylchlorid, Aethylenchlorid und Methylchloroform, welche je acht Atome besitzen, durch denselben Ersatz ein Fallen der Grösse x von 1,1257 auf 1,0854 und 1,0370, d. h. x nimmt stets um vier Einheiten in der dritten Decimale ab.

Ob Jodverbindungen dasselbe Verhalten zeigen, konnte ich nicht untersuchen, weil Quecksilber den Jodwasserstoff zersetzt.

Eine ähnliche Wirkung wie Chlor, Brom, Jod übt auch

die Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel aus, da sich für Schwefelkohlenstoff kleinere als die von der Theorie geforderten Werthe ergeben haben.

Von den anderen Gasen besitzen Methan und Aethylen zu grosse Werthe, also gelten für sie nicht die Annahmen von Pilling, obgleich sie zu den permanenten Gasen gehören, und es erscheint zweifelhaft, ob jene Hypothese gestattet ist.

Für alle Dämpfe liegt α unterhalb jener Grenzwerte und zeigt meistens eine Aenderung mit Druck und Temperatur, und zwar ein Wachsen.

Mit zunehmender Temperatur geschieht dieses z. B. bei Methylal und Methyläther, mit abnehmendem Druck bei Chloroform und Aldehyd. Dieses mag vielleicht darin begründet sein, dass ein Sinken des Drucks und ein Steigen der Temperatur eine Dissociation des Molecüls bewirken und dadurch die Dämpfe dem idealen Gaszustande näher führen. Nun will ich noch die Werthe für die verschiedenen Arten der Energie berechnen, die sich in Gasen und Dämpfen zeigen.

Im Anschluss an die von O. E. Meyer gewählten Bezeichnungen sind folgende Gleichungen zu verwenden:

$$\frac{K}{H} = \frac{1}{2}(\alpha - 1), \quad \frac{\mathcal{E}}{E} = \frac{H}{K} - 1, \quad \frac{e}{E} = \frac{1}{n} \frac{\mathcal{E}}{E},$$

wo K die kinetische Energie des Molecüls in der Volumeneinheit, H die gesammte calorische Energie, E die Energie der Schwerpunktsbewegung eines Molecüls, \mathcal{E} die mittlere Energie aller n -Atome eines Molecüls und e der Mittelwerth der Energie eines einzigen Atoms bedeuten.

Die folgende Tabelle enthält ausser diesen drei Verhältnissen, welche nach den von mir gefundenen Werthen von α berechnet sind, noch die Angaben von e/E , welche O. E. Meyer¹⁾ aus Beobachtungen von Regnault theoretisch bestimmt hat, und in der letzten Columnne die Differenz dieser beiden Verhältnisse.

1) O. E. Meyer, Theorie der Gase. p. 94.

Tabelle XXIII.

Name	Chem. Zeichen	Atom-zahl	κ	$\frac{K}{H}$	$\frac{G}{E}$	beob. $\frac{e}{E}$	ber.	Differenz
Luft			1,4062	0,6093	0,641			
Sauerstoff	O ₂	2	1,4025	0,6037	0,656	0,328	0,33	-0,002
Chlorwasserstoff	HCl	2	1,3930	0,5970	0,675	0,337	0,29	+0,047
Bromwasserstoff	HBr	2	1,3647	0,5470	0,828	0,414	—	—
Kohlensäure	CO ₂	3	1,2653	0,3979	1,513	0,504	0,51	-0,006
Schweflige Säure	SO ₂	3	1,2563	0,3844	1,601	0,534	0,54	-0,006
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	3	1,1890	0,2835	2,527	0,842	0,77	+0,072
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3	1,2759	0,4138	1,416	0,472	0,37	+0,102
Ammoniak	NH ₃	4	1,2622	0,3933	1,542	0,385	0,31	+0,073
Methan	CH ₄	5	1,3160	0,4740	1,110	0,222	0,30	-0,078
Methylchlorid	CH ₃ Cl	5	1,1991	0,2986	2,348	0,469	—	—
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	5	1,1192	0,1788	4,593	0,919	—	—
Chloroform	CHCl ₃	5	1,1100	0,1650	5,060	1,012	0,92	+0,092
Aethylen	C ₂ H ₄	6	1,2430	0,3645	1,744	0,291	0,39	-0,099
Aldehyd	C ₂ H ₄ O	7	1,1455	0,2182	3,582	0,512	—	—
Aethylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	8	1,1257	0,1886	4,304	0,538	0,53	+0,008
Aethylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	8	1,0854	0,1281	6,808	0,851	0,74	+0,111
Methylchloroform	C ₂ H ₅ Cl ₃	8	1,0371	0,0557	16,953	2,119	—	—
Methyläther	C ₂ H ₆ O	9	1,1072	0,1608	5,219	0,579	—	—
		9	1,1127	0,1690	4,915	0,546	—	—
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂	13	1,0650	0,0975	9,257	0,712	—	—
		13	1,0750	0,1125	7,889	0,607	—	—
		13	1,0940	0,1410	6,092	0,469	—	—
Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	15	1,0287	0,0431	22,202	1,480	0,68	+0,800

Die Werthe von e/E , sind fast alle kleiner als Eins, wie es die Theorie verlangt, nur Chloroform, Methylchloroform und Aethyläther weichen ab. Hiervon mag wohl theils das Chlor die Ursache sein, welches sich auch sonst schon abweichend gezeigt hat, theils der Umstand, dass diese drei Stoffe nicht Gase, sondern Dämpfe sind und also für dieselben die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr gelten. Dieselben zwei Gründe dürften auch wohl für die Stoffe anzunehmen sein, welche wie Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid und Aethylenchlorid einen Werth nahe an Eins zeigen, zumal beim Aethyläther ein Wachsen von κ mit abnehmendem Druck auftritt. Es nähert sich also dieser Dampf dem Gaszustande, was auch aus dem Werthe $\kappa = 1,040$ und

$\epsilon/E=1,111$ hervorgeht, welcher dem von der Theorie geforderten und also nur für den Gaszustand gültigen $\epsilon/E=0,68$ nahe kommt.

Die Beobachtungen bestätigen also das von O. E. Meyer nach der Theorie aufgestellte Gesetz:

In Gasen mit mehratomigen Moleculen ist die mittlere Energie eines Atoms immer kleiner als die Energie des Schwerpunktes der Molecüle.

VII. Das Product innerer Reibung und galvanischer Leitung der Flüssigkeiten ist constant in Bezug auf die Temperatur; von L. Grossmann.

Assistent an der Forstacademie zu Eberswalde.

Schon Wiedemann¹⁾ fand, dass bei erwärmten Lösungen zwischen den Temperaturen 20—70° die Zähigkeit und der Widerstand einiger von ihm untersuchten Flüssigkeiten nahezu in gleichen Verhältnissen stehen. Um diese Frage eingehender experimentell zu erörtern, unternahm Grotrian²⁾ die Bestimmung der inneren Reibungscoefficienten mehrerer Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen nach der Coulomb'schen Methode, deren Berechnung O. E. Meyer³⁾ gelehrt hatte. Die Resultate dieser Untersuchung sollten verglichen werden mit den von Kohlrausch und Grotrian⁴⁾ bestimmten galvanischen Leitungsconstanten, resp. deren Temperaturcoefficienten, derselben Salze, sowie mit der von Beetz⁵⁾ untersuchten Leitung des Zinkvitriols. Wenn dieser Vergleich auch einen ungefähr gleichartigen Gang für innere Reibung und den galvanischen Widerstand mit der Temperatur ergab, so erkannte Grotrian doch die Mängel der Berechnungsmethode und behielt es sich vor, die Beobachtungen über die innere Reibung nach etwa später verbesserten Methoden umzurechnen. Auf die Prüfung derselben Gesetz-

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 229. 1856.

2) Grotrian, Pogg. Ann. 157. p. 130. 237. 1876.

3) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 55. 193. 383. 1861.

4) Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 1. 215. 1875.

5) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

mässigkeit zielte eine fernere Arbeit von Grotrian¹⁾, wobei er statt der Methode von Coulomb sich des Transpirationsverfahrens bediente, dessen Berechnung in der jetzigen Form von Hagenbach²⁾ stammt. Da sich aber bei dieser Untersuchung, besonders bei den untersuchten Schwefelsäuren erhebliche Störungen in dem vermuthet analogen Verlaufe der Temperaturcoefficienten zeigten, welche Grotrian auf etwaige Verunreinigungen der Säure vielleicht zurückführen zu können glaubte, so unternahm er es nochmals, des Gesetz zu prüfen³⁾, und zwar abermals nach der Methode von Poiseuille; die Temperaturcoefficienten für die Schwefelsäure ergaben sich fast genau gleich den früher gefundenen. Im Anschluss an diese Untersuchung reiht sich ein Vergleich der Temperaturcoefficienten der galvanischen Leitung, wie sie aus der Arbeit von Kohlrausch und Grotrian⁴⁾ zu berechnen sind, mit denen der inneren Reibung, die sich aus einer inzwischen veröffentlichten Arbeit von Sprung⁵⁾ ergeben, der sich auch des Transpirationsverfahrens bediente, und Grotrian verzichtete nun (p. 548) auf jene beabsichtigte Umrechnung der ersten Arbeit.⁶⁾ Der Vergleich mit den Zahlen, wie sie die Transpirationsmethode ergab, liess höchstens auf eine gewisse Gleichmässigkeit im Gang schliessen; die Zahlen der Transpirationsmethode stimmten leidlich untereinander, und die Frage war somit erledigt.

Demnach war ich berechtigt, die genannte Arbeit von Grotrian für den Coulomb'schen Versuch nach den von mir entwickelten Formeln⁷⁾ zu berechnen. Ich glaube, dass die Resultate, welche ich ziehen werde, Zeugniß ablegen werden von der nunmehr erschlossenen Verwendbarkeit der Methode von Coulomb und von der Vorzüglichkeit des Beobachtungsmaterials, welches Grotrian in jener Arbeit überliefert hat, und vor allem, dass sich der Satz von dem ab-

1) Grotrian, Pogg. Ann. 160. p. 238. 1877.

2) Hagenbach, Pogg. Ann. 109. p. 358. 1860.

3) Grotrian, Wied. Ann. 8. p. 529. 1879.

4) Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 1. 215. 1875.

5) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

6) Grotrian, Pogg. Ann. 157. p. 130. 237. 1876.

7) Grossmann, Wied. Ann. 16. p. 619. 1882.

solut gleichartigen Verlauf der Temperaturcurven der Constanten der inneren Reibung und der galvanischen Leitung daraus ergeben wird — zum mindesten für die untersuchte Reihe von Salzen und innerhalb der Temperaturgrenzen der Beobachtungen $0-40^{\circ}$. Die Angaben des Transpirationsverfahrens müssen dann schliesslich noch einer besonderen Beurtheilung unterworfen werden. Es sei hier zugleich mit hervorgehoben, dass das Gesetz in genau derselben scharfen Weise sich beim Vergleich mit den von Beetz¹⁾ für das galvanische Leistungsvermögen des Zinkvitriols gefundenen Zahlen ergibt, sicher ein Beweis auch von der Vorzüglichkeit dieser Beobachtungen, welche beiläufig wohl überhaupt als die ersten zuverlässigen Zahlen über die Leitung von Flüssigkeiten anzusprechen sind, insofern hier zum ersten mal die beeinträchtigenden Wirkungen der Polarisationsströme auf geistreiche Art vermieden wurden.

Bei der Berechnung von Beobachtungen nach der Coulomb'schen Methode handelt es sich vorzugsweise zunächst um eine geeignete Methode, die Nebenreibung, d. i. diejenige Reibung und Bewegungshindernisse, welche nicht direct in Rechnung gebracht werden können, als z. B. die Reibung an der Axe, dem Spiegel, den Drähten u. dgl. mit Sicherheit zu eliminiren, resp. derselben bei der Berechnung gebührend Rechnung zu tragen. Es sei mir gestattet, mein diesbezügliches Verfahren bei dieser Gelegenheit zu beleuchten. Zur Elimination der Nebenreibung im vorliegenden Falle, welche sich wegen des als bewegende Kraft dienenden, horizontal und senkrecht gegen die Axe gestellten Magnets besonders gross gestaltete, können die von Grottrian mitgetheilten Beobachtungen über die Schwingung des Apparates in der Luft dienen, welche sich in Bezug auf Schwingungsdauer und Decrement über jeder Versuchsreihe (p. 238—241) angegeben finden; denn combinirt man hiermit die weitere Angabe Grottrian's (p. 241), dass die Temperatur der Flüssigkeiten der Zimmerwärme entsprechen, so darf man ungefähr

1) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

das Mittel aus den in jeder Columne angegebenen Temperaturen der Flüssigkeiten als die jedesmalige Lufttemperatur ansehen — um so sicherer, je geringer die Abweichungen der Temperaturen in einer Columne —, und es liegen somit für die Bewegung in der Luft alle Daten der Beobachtung vor. Um nun mit Hilfe dieser Beobachtungen die Nebenreibung zu eliminiren, berechne ich diese Daten so, dass ich mir an der Axe des Apparates ausser der einen vorhandenen Scheibe noch eine zweite Scheibe angebracht denke, in einem Medium schwingend, von der Dichte der Luft, aber von unbekannter innerer Reibung. Wenn wir nun die wirkliche Scheibe der inneren Reibungsconstante der Luft als bekannt rechnungsmässig unterwerfen, so würde die fingirte Scheibe im Falle, dass keine Nebenreibung vorhanden, den Werth Null als Reibungsconstante des sie umgebenden Mediums ergeben; anderenfalls aber erhält diese berechnete Constante einen bestimmten Werth, und es ist klar, dass man die Nebenreibung bei jedem anderen Versuche mit demselben Apparat dann dadurch eliminirt, dass man neben der wirklichen Scheibe die fingirte Scheibe als auf der Axe befestigt in Rechnung stellt und diese der als Function der Temperatur ermittelten und ein für allemal bestimmten fingirten Reibungsconstante unterwirft. Aus Rücksicht auf die Vereinfachung der Rechnung wählte ich die fingirte Scheibe von den gleichen Dimensionen wie die wirkliche und schrieb ihr dieselbe Dicke zu; einfacher ist es aber, diese Dicke gleich Null zu setzen. Natürlich wird bei der unteren Scheibe nicht die Reibungsconstante, wie sie die Methode der Transpiration liefert, sondern diejenige Constante in Rechnung gestellt, welche meine Methode der Berechnung des Coulomb'schen Experimentes liefert, und welche zu der ersten etwa im Verhältniss von 1:1,15 steht.¹⁾ Zur Feststellung dieser Reibungsconstante berechnete ich nach der Methode der kleinsten Quadrate den Mittelwerth aus den inneren Reibungsconstanten der Luft, wie sie O. E. Meyer, von Obermayer und Puluj als Function der Temperatur ermittelten, und welche ich in meiner Dissertation (p. 38) zusammenstellte;

1) Grossmann, Wied. Ann. 16. p. 628. 1882.

es ergab sich diese Constante $\mu = 0,0174'(1 + 0,002\,555\,\vartheta)$, wo ϑ Grade nach Celsius bedeutet und als Einheiten mm, mg und Sec. gewählt sind; demnach war die untere Scheibe in der Luft der Reibungsconstante $0,0174/1,15\,(1 + 0,002\,555\,\vartheta)$ zu unterwerfen. In der folgenden Tabelle theile ich die zur Berechnung verwandten Beobachtungsdaten und die Resultate der Rechnung mit. Columnne I enthält die Temperaturen, II die diesen entsprechenden inneren Reibungsconstanten der Luft, III das Decrement, IV die Schwingungsdauer.¹⁾ Columnne V enthält die berechnete innere Reibungsconstante, welcher die fingirte Scheibe bei diesem Apparat behufs Elimination der Nebenreibung zu unterwerfen ist.

I	II	III	IV	V
ϑ	M	L	T	(μ)
9,0	0,015 447	} 0,0009	6,146	0,061 037
16,0	0,015 788		6,168	60 872
18,3	0,015 805		6,169	61 005
24,6	0,016 047		6,192	60 861

Im Mittel 0,060 950

Es zeigt sich also, dass die Nebenreibung bedeutend grösser ist als die Reibung an der wirklichen Scheibe, und dass sie wohl von der Temperatur unabhängig ist, was a priori nicht unmöglich ist, da wir es bei dieser sogenannten Nebenreibung wesentlich mit einem Verdrängen der Luft, hervorgerufen durch den schwingenden Magnetstab, zu thun haben.

Die Nebenreibung bietet also hier bei der Berechnung der Arbeit von Grottrian keine Schwierigkeit; anders verhält es sich dagegen mit der Schwingungsdauer. Da nämlich nur meine Formeln, abweichend von den von O. E. Meyer zur Berechnung des Coulomb'schen Experimentes aufgestellten Formeln²⁾, für jede Beobachtung die Bestimmung der Schwingungsdauer erfordern, so hat Grottrian diese für

1) Es ist diesen Versuchen eigenthümlich, dass das Decrement dasselbe geblieben ist, dagegen die Schwingungsdauer sich geändert hat, während diese sonst wenig variabel ist.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 67. 1861.

die einzelnen Experimente nicht beobachtet. Indem ich im weiteren zeigen werde, dass wir uns in einer bestimmten Weise von der Schwingungsdauer unabhängig machen können, und die vorläufige Annahme einer mittleren Schwingungsdauer somit schliesslich ganz irrelevant sein wird, so wollen wir eine solche aus Grotrian's Angaben zu entnehmen suchen, um der Wirklichkeit immerhin auch hierin möglichst nahe zu kommen. Grotrian theilt (p. 141) einige bei Gelegenheit von Vorversuchen bestimmte Schwingungsdauern des Apparates für verschiedene Salzlösungen, bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen mit, nämlich für:

	Sec.		Sec.		Sec.
Wasser	6,32	Chlornatrium	6,34	Zinkvitriol	6,36
	6,50		6,33		6,41
	5,86		—		6,85.

Da bei so kleiner Schwingungsdauer deren Bestimmung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, so mögen die Zahlen 5,86 und 6,85 füglich bei Seite gelassen werden, und wir können als mittlere Schwingungsdauer $T = 6,35''$ in Rechnung stellen.

Um die mittelst des Apparates von Grotrian erhaltenen Reibungsconstanten mit denen der Transpiration zu vergleichen, berechnete ich einige Beobachtungen über die Schwingung desselben im Wasser. Folgende Tabelle enthält Beobachtungsdaten und Resultate; Columnne V enthält die Reibungsconstanten aus der Formel:

$$\mu = \frac{1,5726}{1 + 0,035\ 018\ \vartheta + 0,000\ 024\ 92\ \vartheta^2}$$

berechnet, welche die Methode der kleinsten Quadrate aus Col. I und IV ergab.

I	II	III	IV	V
ϑ	L	T	μ beob.	μ ber.
2,23	0,0443	} 6,35''	1,4496	1,4585
7,54	405		2425	2427
8,42	402		2266	2129
9,79	391		1694	1691
15,16	360		0122	0234
21,50	335		0,8922	0,8912

Berechnen wir aus obiger Formel die Werthe für 0° , 10° , 20° , 30° und vergleichen diese Zahlen mit den von Poiseuille¹⁾ ermittelten:

$$\mu = \frac{1,816}{1 + 0,033\,679\,3\,\vartheta + 0,000\,221\,\vartheta^2},$$

so erhalten wir:

ϑ	Poiseuille	Grotian	Verhältniss
0	1,816	1,5726	1,15
10	335	1625	1,15
20	029	0,9195	1,12
30	0,821	7586	1,08

Da die Abweichungen der Schwingungsdauer bis zu $1\frac{1}{2}$ Proc. höchstens keinen grossen Einfluss auf diese Zahlen haben werden, so ergibt sich also wieder ungefähr das frühere Verhältniss; zu bemerken ist, dass der Radius der hier angewandten Scheibe besonders klein war und nur 30,1288 mm betrug.

Wenden wir uns nunmehr zur Berechnung der gesuchten Reibungsconstanten nach Gleichung (IV_b) auf p. 625 dieses Bandes. Formen wir dieselbe um, indem wir Reihenentwicklung nach $\lambda/\pi = \sigma$ eintreten lassen, so ergibt sich für alle Fälle genau:

$$\mu = 2\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B} - 2\mathfrak{A}\sqrt{\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}}, \quad \log \sigma = \log L - 0,134\,934\,1,$$

$$\mathfrak{A} = EV\sqrt{\rho} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\sigma + \frac{\sigma^2}{4} \right) \right), \quad E = \frac{R + 2h}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2T}},$$

$$\mathfrak{B} = Fh, \quad F = \frac{K}{2TR^3},$$

$$- \left\{ 2EV\sqrt{\mu^1 \rho^1} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\sigma + \frac{\sigma^2}{4} \right) \right) + \mu^1 \right\},$$

wo R und h den Radius und die Dicke der Scheibe, K das Trägheitsmoment, ρ^1 die Dichte der Luft und μ^1 die innere Reibungsconstante des die fingirte Scheibe umgebenden Mediums bezeichnen.

Eine Berechnung der Klammergrösse in dem Ausdruck von \mathfrak{B} ergab für verschiedene Temperaturen folgende Werthe:

ϑ	0	10	20	30
	0,097 717	0,097 061	0,096 439	0,095 848;

1) Poiseuille, Pogg. Ann. 58. p. 424. 1843.

da diese Werthe kaum 1 % des Werthes von Fk betragen, so war es streng zulässig, auch bei der genauesten Rechnung für jene Grösse einen Mittelwerth einzuführen. Da dies meist, auch bei Anwendung von siebenstelligen Logarithmen, zulässig sein dürfte, so gestalten sich die Formeln einfacher:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= 2\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B} - 2\mathfrak{A}\sqrt{\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}}, \\ \mathfrak{A} &= EV\varrho \left(1 - \frac{1}{2} \left(\sigma + \frac{\sigma^2}{4} \right) \right), \\ \mathfrak{B} &= Fk - M, \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \log \sigma &= \log L - 0,134\,934\,1, \\ E &= \frac{R + 2k}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2T}}, \\ F &= \frac{K}{2TR^3} \end{aligned}$$

und M gleich dem Mittelwerth von $2EV\sqrt{\mu^1\varrho^1} + \mu^1$ für eine mittlere Beobachtungstemperatur.

Sind mit demselben Apparate verschiedene Beobachtungen ausgeführt, und die Schwingungsdauer genau für jeden Versuch bestimmt, wie es erforderlich ist, so thut man doch besser, alle Beobachtungen mit einer und derselben mittleren Schwingungsdauer gleichmässig zu berechnen und die so berechneten Constanten dann noch zu corrigiren. War nämlich die zuerst berechnete μ_1 und die in Rechnung gestellte Schwingungsdauer T , die wahre Reibungsconstante aber μ_1' und die wahre Schwingungsdauer T_1 , so ist $\mu_1' = (\mu_1 T / T_1)$, da aus den zur Rechnung dienenden Formeln sich allgemein $\mu = (P/T)$ ergibt, wo P von der Schwingungsdauer unabhängig ist. Diese nachträgliche Umrechnung ist bei weitem bequemer, als wenn man in jedem Exempel die neue Schwingungsdauer einführen wollte.

Nach obigen Gleichungen wurden sämtliche Reibungscoefficienten aus den p. 238–241 von Grottrian mitgetheilten Beobachtungsdaten berechnet; da diejenigen der schwefelsauren Magnesia für welche die galvanischen Leitungscoefficienten noch fehlen, aus diesem Grunde ohne Interesse waren, unterliess ich deren Berechnung. Hervorzuheben ist nur noch, dass nicht die Grössen $\varepsilon - \varepsilon_0$, sondern natürlich die direct beobachteten Decremente ε in Rechnung gestellt wurden, da ja für die Nebenreibung in obiger Weise genügend Sorge getragen ist.

Wäre nun das Gesetz von der Uebereinstimmung der Temperaturcurven richtig, so müsste für jede Salzlösung von bestimmtem Salzgehalt das Product aus innerer Reibung mal galvanischer Leitungsfähigkeit constant sein in Bezug auf die Temperatur — eine Relation, die nahe liegt, aber wohl nicht in Betracht gezogen wurde. Diese Relation wird jedenfalls von den Beobachtungsfehlern weniger beeinflusst als die Gleichheit der gewöhnlich durch lineare Interpolation aus zwei Beobachtungen abgeleiteten Temperaturcoëfficienten von der Form:

$$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} ; \frac{1}{\mu_{18}} \right)_{\vartheta_1; \vartheta_2}$$

Bezeichnen wir also die Leitungsconstante mit k , so müsste für jede bestimmte Concentration einer Flüssigkeit:

$$\mu k = \text{const.} \quad \text{oder bezeichnender:} \quad \frac{d(\mu k)}{d\vartheta} = 0 \text{ sein.}$$

Die Untersuchungen von Kohlrausch und Grottrian¹⁾ gestatten die Berechnung der Grössen k für Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium (wenigstens für eine Concentration) und Chlorbarium in einfacher Weise nach der Formel $k_0(1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2)$, da in jener Arbeit die Grössen k_0 , α und β für genau dieselben Lösungen dieser Salze angegeben sind. Für die Berechnung der Leitungsfähigkeit des Zinkvitriols bei den in Betracht kommenden Temperaturen und Concentrationen verwandte ich die früher von Beetz²⁾ angestellten Untersuchungen und konnte wenigstens für die Lösungen mit 7,41, 11,08, 19,61 und 22,61 Procentgehalt die gesuchten Grössen mit hinreichender Genauigkeit berechnen. Für die Lösung von 22,61 Proc. wurde die von Beetz untersuchte von 22,59 Proc. substituiert, die von 19,61 Proc. hat jener Physiker selbst untersucht; bei diesen Lösungen kam es also nur auf eine sorgfältige quadratische Interpolation an. Bei den beiden anderen Concentrationen waren umständliche Rechnungen erforderlich, welche ich hier nicht anführen kann.

Nunmehr wurden die Producte μk gebildet, und es zeigte

1) Kohlrausch u. Grottrian, Pogg. Ann. 154. p. 1. u. 215. 1875.

2) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

sich, dass diese im grossen und ganzen offenbar eine Uebereinstimmung zeigen; die mittlere Abweichung von zwei correspondirenden Beobachtungen beträgt $1-1\frac{1}{2}$ Proc. Diese Uebereinstimmung bestärkte mich in der Ansicht, dass das Gesetz gültig sein müsse; aber soweit wäre es auch nur als Annäherung aus den Zahlen hervorgegangen, zumal die Producte mit zunehmender Concentration die ausgesprochene Neigung zur Abnahme zeigen. Das Gesetz kann aber auch nur von den wirklichen Grössen μ' gelten, nicht von den vielleicht noch mit einem Fehler wegen der obigen mittleren Schwingungsdauer behafteten Grössen μ . Wir sahen dass:

$$\mu_1^{-1} = \frac{\mu_1 T}{T_1} \quad (\text{p. 126}) \quad \text{und haben demnach:} \quad \mu_1 = \frac{T_1 \mu_1^{-1}}{T_2 \mu_2^{-1}}$$

also:

$$\frac{\mu_1 k_1}{\mu_2 k_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\mu_1^{-1} k_1}{\mu_2^{-1} k_2}.$$

Wäre also das Gesetz $\mu'k = \text{const.}$ richtig, so müsste für jede Lösung bestimmter Concentration $\mu_1 k_1 / \mu_2 k_2 = T_1 / T_2$ sein, oder jene berechneten Producte müssten einfach im Verhältniss der Schwingungsdauern stehen. Da mit steigen der Temperatur die Zähigkeit der Lösung und somit auch die Schwingungsdauer abnimmt, ebenso wie es von der Grösse μk beobachtet wurde, so wäre jenes Verhältniss nicht unwahrscheinlich; es soll uns aber zur Gewissheit werden. In gewisser Weise gebildete Temperaturcoefficienten involviren nämlich nur das Verhältniss $T_1 : T_2$. Seien nämlich ϑ_1 und ϑ_2 zwei Beobachtungstemperaturen, μ_1^{-1} und μ_2^{-1} die wahren Reibungsconstanten, so können wir durch lineare Interpolation den Temperaturcoefficienten:

$$\left(\frac{\frac{1}{\mu}}{\frac{1}{\mu}} : \left(\frac{1}{\mu} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2} \right)$$

bilden und erhalten durch Umformung:

$$\frac{1}{\vartheta_3 + \frac{\mu_2^{-1} \vartheta_3 - \mu_1^{-1} \vartheta_1}{\mu_1^{-1} - \mu_2^{-1}}},$$

wobei ϑ_3 eine beliebige andere Temperatur bezeichnet. Führen wir die beobachteten Grössen μ ein, so wird dieser Temperaturcoefficient:

$$\vartheta_3 + \frac{1}{\vartheta_2 \mu_2 \frac{T_1}{T_2} - \vartheta_1 \mu_1} \frac{T_1}{\mu_1 - \mu_2 \frac{T_1}{T_2}}$$

Wäre nun das gesuchte Gesetz gültig, so hätten wir die Relation:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\mu_1 k_1}{\mu_2 k_2}$$

und somit jenen Temperaturcoefficienten:

$$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} : \left(\frac{1}{\mu} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2} \right) = \frac{1}{\vartheta_2 \mu_2 \frac{\mu_1 k_1}{\mu_2 k_2} - \vartheta_1 \mu_1} \cdot \vartheta_3 + \frac{\mu_1 k_1}{\mu_1 - \mu_2 \frac{\mu_1 k_1}{\mu_2 k_2}}$$

und die Richtigkeit könnte nur durch Beobachtungsfehler beeinträchtigt werden.

Nach dieser Formel sind die Coefficienten:

$$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} : \frac{1}{\mu_{12}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$$

berechnet, wobei ϑ_1 und ϑ_2 die jedesmaligen Temperaturen der Beobachtung waren. Da für die drei Concentrationen von Chlornatrium je drei Beobachtungen vorlagen, so wurden je zwei derselben combinirt; die erste mit der zweiten combinirt ist durch (12) angedeutet u. s. w. In gleicher Weise wurden durch lineare Interpolation zwischen denselben Temperaturen die Temperaturcoefficienten für das galvanische Leitungsvermögen:

$$\left(\frac{\Delta k}{\Delta \vartheta} \frac{1}{k_{\vartheta_2}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2} = \frac{k_2 - k_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \frac{1}{k_1 + (\vartheta_3 - \vartheta_1) \frac{k_2 - k_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1}}$$

berechnet, und zwar für Zinkvitriol durch Substitution der berechneten Werthe k_1 und k_2 . Bei den übrigen Salzen wurde die Rechnung durch Umformung einfacher. Durch Anwendung der Gleichung $k = k_0 (1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2)$ ergibt sich:

$$\left(\frac{\Delta k}{\Delta \vartheta} \frac{1}{k_{\vartheta_2}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2} = \frac{\alpha + \beta (\vartheta_1 + \vartheta_2)}{1 + \vartheta_3 (\alpha + \beta (\vartheta_1 + \vartheta_2)) - \beta \vartheta_1 \vartheta_2} \quad .^1)$$

1) Nicht $(\alpha + 2\beta \cdot 18)/(1 + \alpha \cdot 18 + \beta 18^2)$, da hier quadratische Inter-

Dass in beiden Fällen $\vartheta_3 = 18$ gewählt wurde und für Zinkvitriol $\vartheta_3 = 15$, wie bei den Untersuchungen von Grot-
 rian, ist blos dem Wunsche zuzuschreiben, mich jener
 Arbeit möglichst anzuschliessen.

Wenn nun das Gesetz zutreffend ist, so muss:

$$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} : \frac{1}{\mu_{\vartheta_2}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2} = \left(\frac{\Delta k}{\Delta \vartheta} : \frac{1}{k_{\vartheta_2}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$$

sein, für alle Werthe ϑ_1 , ϑ_2 und ϑ_3 . Die Werthe ϑ_1 und ϑ_2
 waren hier durch die Reibungsbeobachtungen vorgeschrieben.

Im Folgenden stelle ich alle berechneten Grössen, sowie
 die Dichtigkeiten ρ der untersuchten Lösungen bei der Tem-
 peratur der Beobachtung zusammen.

Chlornatrium.

%	ϑ	μ	ρ	$10^3 k$	$10^3 k \mu$	$\left(\frac{\Delta k}{\Delta \vartheta} : \frac{1}{k_{18}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$	$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} : \frac{1}{\mu_{18}} \right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$	10^3 Diff.	$10^3 k \mu$ im Mittel	10^3 k_0	ρ_0
4,97	8,32	1,2772	1,0365	500	638,6	(12) 0,02037	0,02048	+11			
	14,74	1,0976	351	582	638,8	(13) 0,02079	2084	+ 5	636,9	400	1,38
	22,03	0,9329	332	679	633,4	(23) 0,02127	2127	± 0			
15,00	7,94	1,5901	1,1125	1226	1949	(12) 0,01979	1982	+ 3			
	14,41	1,3572	01	1422	1930	(13) 0,02023	2032	+ 9	1933,8	998	1,38
	21,99	1,1630	071	1663	1934	(23) 0,02073	2069	- 4			
23,86	7,87	2,1313	1,1837	1549	3302	(12) 0,02106	2097	- 9			
	14,55	1,8072	07	1825	3298	(13) 0,02143	2141	- 2	3303	1238	2,68
	21,30	1,5623	1772	2118	3309	(23) 0,02193	2199	+ 6			

Chlorkalium.

9,93	6,10	1,2189	1,0648	991	1208	0,01798	0,01802	+ 4	1196	858	1,38
	15,62	0,9806	39	1207	1184	—	—	—	—	—	—
20,95	6,10	1,2092	1,1422	2118	2561	0,01609	0,01609	± 0	2543	1868	1,38
	16,00	0,9956	11	2535	2524	—	—	—	—	—	—

polution und andere Bildung des Coefficienten vorliegt. Vgl. Pogg. Ann.
 154, p. 226. 1875. u. 157, p. 247 u. 248. 1876; insonderheit vgl. Col. 7 daselbst.

Chlorcalcium.

%	ϑ	μ	ϱ	$10^3 k$	$10^3 k\mu$	$\left(\frac{\Delta k}{\Delta \vartheta} \frac{1}{k_{15}}\right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$	$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} \mu_{15}\right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$	10^5 Diff.	$10^3 k\mu$ im Mittel	$10^3 k_0$	μ_0
5,00	7,92	1,3806	1,0422	477,5	659,0	0,02019	0,02022	+ 3	6537	386	1,694
	15,91	1,1286	13	574,4	648,3	—	—	—	—	—	—
9,98	7,29	1,6824	1,0865	841	1415	0,01942	0,01933	- 9	1383	698	1,981
	15,66	1,3341	55	1013	1351	—	—	—	—	—	—
19,93	7,93	2,2588	1,1803	1305	2948	0,01887	0,01887	± 0	2937	1077	2,727
	15,92	1,8901	1,1793	1548	2926	—	—	—	—	—	—
25,38	7,78	2,9933	1,2363	1331	3984	0,01933	0,01935	+ 2	3953	1092	3,620
	14,34	2,5443	55	1541,5	3922	—	—	—	—	—	—
29,81	8,04	3,9983	1,2838	1246	4982	0,01995	0,01996	+ 1	4928	1015	4,855
	16,67	3,2188	25	1514	4873	—	—	—	—	—	—
33,2	8,13	6,4574	1,3459	988	6380	0,02182	0,02182	± 0	6351	782	8,122
	16,35	5,2071	45	1214	6321	—	—	—	—	—	—

Chlormagnesium.

4,51	14,39	1,2443	1,0380	539,1	670,8	0,02144	0,02143	- 1	665,9	371	1,795
	18,37	1,1222	74	588,9	660,9	—	—	—	—	—	—
19,88	14,50	2,7965	1,1755	—	—	—	—	—	—	—	—
	18,69	2,5007	47	—	—	—	—	—	—	—	—
33,6	14,38	10,9250	1,3181	—	—	—	—	—	—	—	—
	18,30	9,7400	72	—	—	—	—	—	—	—	—

Chlorbarium.

5,25	2,34	1,5016	1,0483	261,8	393,1	0,01934	0,01983	- 1	388,9	245	1,587
	15,80	1,5094	73	363,1	384,7	—	—	—	—	—	—
15,08	2,47	1,6662	1,1500	701,2	1168	0,01865	0,01859	- 6	1169	657	1,779
	15,66	1,2401	489	942,6	1169	—	—	—	—	—	—
23,56	2,61	1,9082	1,2523	1021,0	1948	0,01795	0,01796	+ 1	1941	958	2,026
	14,93	1,4500	12	1533,1	1933	—	—	—	—	—	—

Schwefelsaures Zinkoxyd.

%	ϑ	μ	ϱ	$10^3 k$	$10^3 k\mu$	$\left(\frac{\Delta k}{\Delta \vartheta} \frac{1}{k_{15}}\right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$	$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} \mu_{15}\right)_{\vartheta_1, \vartheta_2}$	10^5 Diff.
7,41	9,55	1,5908	1,0805	188,7	300,2	0,02427	0,02427	± 0
	14,42	1,4197	794	214,4	304,4	—	—	—
11,08	9,12	1,9345	1,1229	245,8	475,5	0,02414	0,02414	± 0
	13,56	1,7182	18	276,5	475,1	—	—	—
14,85	9,22	2,3850	1,1692	—	—	—	—	—
	13,90	2,1116	79	—	—	—	—	—
19,61	15,23	2,7212	1,2298	403	1097	0,02557	0,02553	- 4
	21,77	2,3061	78	470	1084	—	—	—
22,61	9,31	4,0872	1,2735	352	1421	0,02412	0,02413	+ 1
	14,39	3,5075	18	402	1410	—	—	—
29,75	15,34	6,2522	1,3795	—	—	—	—	—
	21,43	5,1391	71	—	—	—	—	—

Die Uebereinstimmung der Temperaturcoëfficienten ist für diese sechs untersuchten Salze eine vollständige und könnte wohl überhaupt nicht besser ausgefallen sein. Ich halte es für unmöglich, dass diese Gleichheit von 25 Temperaturcoëfficienten, welche sechs verschiedenen Salzen zukommen, ein Spiel des Zufalls sein sollte! Wir können daher schliessen, dass für diese Lösungen das Gesetz von der vollständigen Gleichheit der Temperaturcurven der inneren Reibung und des galvanischen Widerstandes unbedingt gelten muss. Da hier ferner Salze von so heterogenem Verhalten wie Chlorkalium und Zinkvitriol dasselbe Gesetz befolgen, so schliesse ich, dass dieses Gesetz allgemein gültig sein wird, und ich vermuthe auch, dass die Schwefelsäure in ihren verschiedenen Concentrationen keine Ausnahme bilden wird. Die Temperaturcoëfficienten, wie sie die Transpirationsmethode liefert, weichen bedeutend ab, wie ich nachher zeigen werde. Welche Theorie hat nun Recht, meine Berechnung der Coulomb'schen Methode oder die für das Transpirationsverfahren entwickelten Gleichungen? Wäre letzteres der Fall, so müssten die Werthe, welche für das galvanische Leitungsvermögen berechnet wurden, alle in gleicher Weise mit demselben Fehler behaftet sein, was nicht wahrscheinlich und schon darum unmöglich ist, weil gerade die Methoden zur Berechnung der auf Galvanismus bezüglichen Zahlen äusserst geeignet und durchgearbeitet sind. Es bleibt demnach weiter kein Ausweg als die Annahme, dass die Formeln für das Ausflussverfahren von Poiseuille noch einer Verbesserung bedürfen, indem die jetzt zur Rechnung dienenden Gleichungen Werthe liefern, welche nicht streng miteinander vergleichbar sind. Dass Grotrian aus zwei verschiedenen Versuchsreihen für die Schwefelsäure fast genau dieselben Zahlen gefunden hat, kann als Gegenbeweis nicht dienen, da es sich in beiden Fällen um dieselbe Materie und somit um die gleichen molecularen Vorgänge gehandelt hat. Es dürfte der Vorgang des Fliessens vielleicht etwas weniger einfach sein, als die Theorie¹⁾ annimmt.

1) Hagenbach, Pogg. Ann. 109. p. 358. 1860.

Untersuchen wir, wie die Werthe, die das Transpirationsverfahren zu berechnen gestattet hat, von den durch die Methode von Coulomb berechneten Zahlen abweichen, und unterwerfen wir zu diesem Zweck die Untersuchungen von Sprung¹⁾ über die Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen einer Bearbeitung. Zu diesem Zwecke wählte ich die Untersuchungen über Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium und Chlorbarium und berechnete aus den je drei Beobachtungen bei 10, 30 und 50° die Temperaturcoefficienten μ_0 , α , β der Gleichung $\mu = (\mu_0 / (1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2))$, welche μ als Function der Temperatur darstellt.

Aus diesen Grössen α und β wurden dann die Temperaturcoefficienten durch lineare Interpolation in obiger Weise gebildet. Die gleichen Grössen wurden ferner aus den Grottrian'schen Reibungsbeobachtungen hergeleitet. Das oben bewiesene Gesetz besagt, dass wenn:

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2}, \quad \text{dann:} \quad k = k_0 (1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2)$$

sich darstellt, wo α und β in beiden Ausdrücken den gleichen Werth haben; also $\mu k = \mu_0 k_0$ und $\mu_0 = \mu k / k_0$. Da die Producte μk oben noch mit dem Fehler der Schwingungsdauer behaftet sind, so wähle ich das Mittel aus den zusammengehörigen Werthen; die Werthe k_0 haben Kohlrausch und Grottrian²⁾ berechnet und finden sich diese Grössen nebst den Mittelwerthen von μk und den nach der eben genannten Formel berechneten μ_0 bereits in der oben mitgetheilten Zusammenstellung in den letzten drei Columnen. Aus diesen μ_0 sind die Reibungcoefficienten für 50° nach der Gleichung $\mu_{50} = (\mu_0 / (1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2))$ berechnet, wo α und β die Temperaturcoefficienten des galvanischen Leitungsvermögens bezeichnen. Ferner enthält folgende Zusammenstellung noch die Dichtigkeiten ρ der Lösungen, nach Sprung bei Zimmertemperatur und für die Beobachtungen von Kohlrausch und Grottrian bei Temperaturen zwischen 14 und 16°, welche den vorigen ungefähr entsprechen mögen.

1) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

2) Kohlrausch u. Grottrian, Pogg. Ann. 154. p. 221—223. 1875.

Chlornatrium.

°/o	q	Transpiration		Coulomb		Transpirat.	Coulomb	Transpir.	Coulomb	$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} \mu_{15}\right) \cdot 10^3$	
		$10^3 \alpha$	$10^3 \beta$	$10^3 \alpha$	$10^3 \beta$	μ_0	μ_0	μ_{50}	μ_{50}	Transp.	Coulomb
4,970	1,035	—	—	2920	110	—	1,592	—	0,582	—	2218
7,955	1,058	3471	124	—	—	2,0316	—	0,667	—	2477	—
14,312	1,106	3385	129	—	—	2,3227	—	0,770	—	2449	—
15,000	1,110	—	—	2790	110	—	1,938	—	0,726	—	2158
23,219	1,177	3630	152	—	—	3,2065	—	1,004	—	2582	—
23,860	1,184	—	—	3100	111	—	2,668	—	0,943	—	2300

Chlorkalium.

9,930	1,064	—	—	2500	65	—	1,394	—	0,578	—	1987
10,230	1,068	2928	118	—	—	1,6576	—	0,601	—	2235	—
20,950	1,141	—	—	2170	39	—	1,361	—	0,624	—	1713
22,215	1,153	2509	67	—	—	1,5979	—	0,660	—	1945	—

Chlorcalcium.

5,00	1,041	—	—	2920	93	—	1,694	—	0,629	—	2189
9,98	1,066	—	—	2740	93	—	1,981	—	0,761	—	2105
15,17	1,133	3071	152	—	—	2,6623	—	0,934	—	2353	—
19,98	1,179	—	—	2600	94	—	2,727	—	1,076	—	2039
25,38	1,236	—	—	2750	84	—	3,620	—	1,400	—	2095
29,81	1,283	—	—	2720	136	—	4,855	—	1,798	—	2169
31,60	1,305	2732	191	—	—	6,4035	—	2,252	—	2267	—
35,20	1,345	—	—	3110	165	—	8,122	—	2,737	—	2391
39,75	1,998	3734	419	—	—	17,188	—	4,388	—	2998	—

Chlorbarium.

5,25	1,048	—	—	2900	96	—	1,587	—	0,590	—	2185
7,605	1,071	3387	116	—	—	1,9098	—	0,640	—	2430	—
15,08	1,149	—	—	2640	87	—	1,779	—	0,701	—	2046
15,402	1,158	2935	154	—	—	2,0541	—	0,720	—	2297	—
23,56	1,251	—	—	2500	82	—	2,026	—	0,825	—	1968
24,34	1,263	2979	110	—	—	2,3945	—	0,866	—	2244	—

Die Temperaturcoefficienten α und β , sowie die Grössen:

$$\left(\frac{\Delta \frac{1}{\mu}}{\Delta \vartheta} \mu_{15}\right)_{10;20}$$

ergeben sich durchweg grösser bei der Transpirationsmethode (mit Ausnahme vielleicht der Zahlen für die 31,6 procentige Lösung von Chlorcalcium); bei steigender Temperatur würde demnach im Verhältniss weniger, bei sinkender also mehr

ausfliessen, als die Theorie ansetzt. Während die aus den Zahlen von Sprung abgeleiteten μ_0 (bei 0°C.) von den aus Grotrian's Beobachtungen gefundenen bedeutend abweichen, und zwar zu gross ausfallen, zeigen die Constanten bei 50° schon eine viel geringere Abweichung und reihen sich mit den anderen schon ziemlich ein. Im übrigen erkennt man, dass die correspondirenden Grössen in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Procentgehalt dieselben Gesetze befolgen.

Da es leider, der fehlenden Schwingungsdauer halber, und weil die vermuthlich rein geometrische Constante, welche die aus meinen Formeln berechneten Werthe der Coulomb'schen Methode auf die wahren Werthe reducirt, noch nicht genügend sicher bestimmt ist, nicht möglich ist, aus den Beobachtungen von Grotrian absolut richtige Grössen für die Reibungsconstanten abzuleiten, und da nach der vorstehenden Untersuchung die nach der Methode der Transpiration gefundenen Zahlen nicht als zuverlässig gelten können, so darf wohl behauptet werden, dass keine der bisher ermittelten Reibungsconstanten absolut richtig sind — für das Verfahren von Maxwell habe ich gezeigt, dass die Werthe zu gross ausfallen. Daher ist es mein Wunsch, die von Grotrian und Kohlrausch untersuchten Flüssigkeiten nach der Methode von Coulomb eingehend zu prüfen, und vor allem zunächst nach dieser Methode die innere Reibung der Schwefelsäure zu erforschen, womit ich zur Zeit beschäftigt bin. Es wäre gewiss wünschenswerth, wenn die galvanische Leitung anderer Salzlösungen in gleich vorzüglicher Weise wie von Beetz, Kohlrausch und Grotrian erschöpfend untersucht würden und womöglich bei mehr Concentrationen, die vielleicht in regelmässigen Intervallen fortschreiten; eine jedesmalige Beobachtung bei mindestens drei Temperaturen wäre unbedingt erforderlich.

Eberswalde, August 1882.

VIII. *Ueber die von Hrn. A. Guébbard vorgeschlagene Methode der Bestimmung äquipotentialer Linien; von Hugo Meyer.*

(Der Königl. Ges. der Wiss. zu Göttingen im Auszuge mitgetheilt am 5. Aug. 1882.)

(Hierzu Taf. I Fig. 5–12.)

1) Die Nobili'schen Farbenringe sind nach ihrem Entdecker zuerst von E. Becquerel, E. du Bois-Reymond und Beetz theoretisch und experimentell studirt worden. Bei den theoretischen Untersuchungen wurde zunächst vorausgesetzt, dass die Niveauflächen der electricischen Strömung Kugelflächen seien, welche die Electroden spitze concentrisch umschlössen. Riemann¹⁾ hat bewiesen, dass diese Annahme nicht zulässig ist, und hat eine von dieser Voraussetzung unabhängige Theorie gegeben; aber auch diese entspricht nicht ganz den thatsächlichen Verhältnissen; denn sie setzt voraus, dass das Potential auf der Grenzfläche constant ist, und nimmt keine Rücksicht auf die Polarisirung an der Metallplatte. In den neueren Untersuchungen von Wild²⁾ H. Weber³⁾ und Ditscheiner⁴⁾ ist die Theorie in dieser Beziehung verallgemeinert und insofern ergänzt worden, als auch der Fall, dass alle Electroden des galvanischen Stromes sich in demselben Medium befinden, theoretisch behandelt und endlich auf die Dicke der Metallplatte Rücksicht genommen wurde. W. Voigt⁵⁾ ist kürzlich zu der Annahme, dass das Potential an der Grenze zwischen dem Electrolyten und der Metallplatte constant ($= 0$) sei, zurückgekehrt. Bezüglich der Form der Electroden ist bei den theoretischen Entwicklungen (auch von Voigt, wo er sich mit speciellen Problemen befasst) stets vorausgesetzt und bei den experimentellen Untersuchungen auch wohl immer dieser Annahme zu entsprechen gesucht, dass die Electroden klein seien, punktförmig, Kugeln von sehr kleinem Radius, kleine Kreis-

1) Riemann, Pogg. Ann. 95. p. 130. 1855.

2) Wild, Neue Schweizer. Denkschr. 15. 1857.

3) H. Weber, Crelle's Journ. 75. p. 75. 1872 u. 76. p. 1. 1873.

4) Ditscheiner, Wien. Ber. (2) 78. p. 93. 1878.

5) W. Voigt, Wied. Ann. 17. p. 257. 1882.

flächen, oder endlich schmale parallelepipedische Streifen. Bei den experimentellen Untersuchungen des Hrn. A. Guébbard¹⁾ ist diese Voraussetzung fallen gelassen, und darin dürfte eine der wesentlichsten Abweichungen dieser Untersuchungen von den früheren zu finden sein. Hr. Guébbard legt auf den Boden eines isolirenden Troges ein dünnes Metallblatt, das durch die verticalen Wände des Troges begrenzt wird, auf dieses schüttet er eine Mischung von in Wasser gelöstem essigsauren Blei und essigsauren Kupfer und führt überall freie cylindrische Electroden vertical in die Flüssigkeit bis dicht über die Metallplatte. Durch Schliessen eines Stromes von starker Spannung erhält er dann unter den Electroden Nobili'sche Ringe, und diese sollen mit den Aequipotentialcurven derjenigen ebenen electrischen Strömung in der Metallplatte zusammen fallen (an einigen Stellen identificirt Hr. Guébbard sogar diese Curvensysteme), welche sich ergibt, wenn der Strom in die leitende Fläche durch Punkte oder Curven eintritt, welche die senkrechten Projectionen jener Electroden auf die Metallplatte sind.²⁾ — Es versteht sich hiernach von selbst, dass die bekannten theoretischen Entwicklungen nicht ohne weiteres auf die so dargestellten Nobili'schen Ringe übertragen werden dürfen. — Da nur an den positiven Electroden scharf begrenzte Ringe auftreten, so hat man, den beiden Stromrichtungen entsprechend, zwei Platten anzufertigen, und erhält durch die Superposition derselben das ganze System der Farbenringe, soweit es überhaupt zur Ausbildung kommt.

2) Als diese Beobachtung von Hrn. Guébbard veröffentlicht wurde, war ich mit der Untersuchung des Niveau-curvednetzes in einem sich einerseits ins Unendliche erstreckenden Streifen beschäftigt, der im übrigen begrenzt war durch die y -Axe, die x -Axe von $x = 0$ bis $x = +1$, und

1) A. Guébbard, *Compt. rend.* 90. p. 984. 1880 etc.; eine Zusammenstellung d. Beobachtungen findet sich *Journ. de Phys.* (2) 1. p. 205. 1882.

2) Auch Hildebrandt (Gandersheimer Schulprogramm 1881—1882) und Holzmüller (Einführung in die Theorie der isogonalen Verwandtschaften etc. Leipzig 1882) halten die Nobilischen Ringe irrthümlich für Spannungscurven.

durch den sich in dem Punkte $x = +1, y = 0$ erhebenden Zweig der gleichzeitigen Hyperbel $x^2 - y^2 = 1$; diese Linien sind nämlich Stromcurven der unendlichen Ebene, wenn der Strom durch die Punkte $(x = \pm 1, y = 0)$ in dieselbe eintritt und die Fläche durch $(x = 0, y = \pm 1), (x = \pm \sqrt{3}, y = 0)$ wieder verlässt, man kann also aus der unendlichen Ebene jenen Streifen herausschneiden, ohne das Niveaucurvensystem zu alteriren, der Streifen enthält dann nur einen Ein- und einen Ausströmungspunkt. Das System der Curven constanten Potentials ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{\{(x^2 - y^2 - 1)^2 + 4x^2y^2\}^2}{\{(x^2 - y^2 + 1)^2 + 4x^2y^2\} \{x^2 - y^2 - 3\}^2 + 4x^2y^2} = c.$$

Ich versuchte nun eine Anwendung der electrochemischen Methode des Hrn. Guëbhard, sowohl für diesen als auch für einige andere Fälle. Dabei zeigte sich, dass die Farbenringe die Begrenzung der Metallplatte nicht immer senkrecht schnitten. Da ferner die Nobili'schen Ringe Curven constanter Intensität der Strömung aus dem Electrolyten in die Platte sind, so ist principiell ein ganz bestimmter Unterschied zwischen den Farbenringen und den Curven constanten Potentials gegeben.¹⁾ Diese Bemerkung in Verbindung mit der vorhergehenden Beobachtung bestimmten mich, die Methode des Hrn. Guëbhard zu verwerfen und bei der bewährten Methode von Kirchhoff²⁾ stehen zu bleiben. Es kam noch hinzu, dass die Nobili'schen Ringe nur einen Theil der Platte bedeckten und so eine vollständige Untersuchung des Curvensystems nicht ermöglichten. Nach der Kirchhoff'schen Methode habe ich die in Fig. 5 mit 1 bis 7 bezeichneten Curven bestimmt; die Vergleichung der experimentell gefundenen Werthe und der theoretisch bestimmten ergab eine befriedigende Uebereinstimmung. Die electrochemische Methode habe ich seitdem experimentell nicht weiter verfolgt.³⁾

1) S. auch E. Mach, Wien. Ber. (2) 86. 1882. Wied. Ann. 17. p. 858. 1882.

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 64. p. 497. 1845; Abh. p. 1. 1882.

3) H. Meyer, Ueber stationäre electrische Strömung in leitenden Flächen etc. Dissertation, Göttingen 1880. Entgegnungen des Hrn. Guëbhard, Compt. rend. 93. p. 403. 1881. L'Electricien 1882. Sep.

3) In seinen neueren Mittheilungen¹⁾ scheint Hr. Guébbard nun zwar von der Identificirung der von ihm gefundenen Farbenringe mit Curven constanten Potentials zurückgekommen zu sein, indem er sagt: „les anneaux colorés figurent, avec une très grande approximation le système théorique de lignes équipotentielles.“ Da indessen über den Grad der Annäherung bisher keine Angaben vorliegen, habe ich es unternommen, bei zwei von Hrn. Guébbard selbst angefertigten Platten die Ringsysteme auszumessen und die erhaltenen Resultate mit den Werthen zu vergleichen, welche die Theorie für die entsprechenden Niveaucurven, fordert. Diese Platten, welche den oben angeführten Fall meiner Dissertation für die unendliche Ebene darstellten, standen mir durch die Güte des Hrn. Prof. H. A. Schwarz zur Verfügung, dem sie mit noch einigen anderen von Hrn. Guébbard übersandt waren; eine derselben trägt das Datum 4/VI 82. Ich gestehe gern, dass ich von der Schönheit der Farbenringe und deren Aehnlichkeit mit den Curven constanten Potentials überrascht war, wenn auch ein einziger Blick genügte, um zu erkennen, dass man es hier nicht mit Niveaucurven zu thun hatte. Die nahezu vollkommene Symmetrie, welche die Ringsysteme mit Bezug auf die Coordinatenachsen bewahrten, legte Zeugniß ab für die sorgfältige Ausführung der Versuche, denen sie ihre Entstehung verdanken.

4) Ich habe bereits oben auf die schon von Nobili gemachte Erfahrung hingewiesen, dass sich zwischen zwei entgegengesetzten Electroden ein Band hindurchzieht, auf welchem keine Farbenringe auftreten, dass diese also nur einen Theil der leitenden Metallfläche bedecken. Zur Vergleichung der von Farbenringen freien und der damit bedeckten Theile der Fläche habe ich in Fig. 6 die äussersten, bei Beleuchtung mit Natriumlicht messbaren und die den Electroden nächsten, noch erkenntlichen Curven gezeichnet;

Auf die persönlichen Invectiven meines Herrn Gegners kann ich mich selbstverständlich nicht einlassen.

1) A. Guébbard, Journ. de Phys. (2.) 1. p. 205. 1882. Beibl. 6. p. 507. 1882.

die Gebiete, in denen sich messbare Curven befanden, sind schraffirt, die Theile, innerhalb welcher durch die Masse der Zersetzungsproducte alle etwaigen Ringe verdeckt waren, sind carrirt worden, der übrig bleibende Theil der unendlichen Ebene war von messbaren Ringen frei.¹⁾ Dass das Verhältniss dieser Flächenstücke zu einander bei verschiedenen Platten aber derselben Lage der Electroden zwischen weiteren Grenzen schwanken sollte, ist nach dem, was Hr. Guébhard über die Zeitdauer der Entwicklung der Ringe mittheilt, nicht wohl anzunehmen.²⁾ Aus technischen Gründen konnten die Figuren nur in $\frac{3}{4}$ der Originalgrösse wiedergegeben werden.

5) Wie mir scheint, erkennt man beim ersten Anblicke der Platten, auch der Fig. 6, dass von einem wirklichen Zusammenfallen der Curven constanter Intensität mit den entsprechenden Niveaucurven nicht die Rede sein kann, denn dass der Winkel, unter welchem sich die Aeste der durch den Coordinatenursprung verlaufenden Curve schneiden, nicht, wie es die Theorie von der entsprechenden Niveaucurve verlangt, ein Rechter ist, springt unmittelbar in die Augen; die Messung ergab 77° . Es ist dieses als ein Analogon zu der erwähnten Beobachtung aufzufassen, dass die Nobili'schen Ringe die Begrenzung der Platte nicht immer senkrecht schnitten. Dieser Ring war die äusserste und zugleich die einzige messbare Curve, welche die beiden Electroden ($x = \pm 1, y = 0$) umschloss. Die weiteren durch Messung an dieser Curve erhaltenen Resultate sind in der folgenden

1) Ich möchte auf diesen Punkt besonders hinweisen, weil Hr. Guébhard seine Bedeutung nirgends hervorhebt. Vielmehr sagt er z. B. bei der Erläuterung seiner für den vorliegenden Fall gezeichneten Figur: „La figure représente d'une manière complète, avec les lignes d'écoulement, le réseau dont le jeune docteur de Göttingen n'avait esquissé que trois ou quatre fragments [vgl. Fig. 5], tandis que je le réalise à volonté tel quel, ou double, ou quadruple, avec les anneaux colorés, sur un quart, un demi-plan ou un plan indéfini.“ Die Figur des Hrn. Guébhard enthält 26 Curven, von diesen liegen höchstens elf in dem Bereich der Farbenringe der mir vorliegenden Platten, und von diesen sechs oder sieben in dem von mir untersuchten Flächenstück, doch ist die Vertheilung über dasselbe hier eine weit ungünstigere als bei meinen Versuchen.

2) A. Guébhard, Comp. rend. Juillet 3. 1882.

Tabelle mit den entsprechenden Werthen der durch $(x=0, y=0)$ verlaufenden Aequipotentiallinie zusammengestellt, die Einheit ist zu 25 ^{mm} angenommen, und alle Zahlen der Tabellen beziehen sich auf Millimeter. Zur Abkürzung werde ich im Folgenden das System der Curven um die Electroden $(x = \pm 1, y = 0)$ mit I, das um $(x = 0, y = \pm 1)$ mit II und das um $(x = \pm \sqrt{3}, y = 0)$ mit II' bezeichnen und die Ringe vom äussersten fortlaufend nach der umschlossenen Electrode hin zählen. Die Messungen wurden in homogenem Lichte mit dem Comparator in jedem Quadranten der unendlichen Ebene ausgeführt, und aus den so erhaltenen, sehr gut übereinstimmenden Werthen das Mittel in die folgenden Tabellen aufgenommen.

Curve I 1.

x	y der Niveaucurve	y der Intensitätscurve	Differenz
0,0	0,0	0,0	—
10,0	9,48	8,01	1,47
15,0	13,22	11,69	1,53
20,0	15,61	14,42	1,19
25,0	16,28	15,44	0,84
30,0	14,68	13,35	1,33
34,10	—	0,0	} 1,26
35,36	0,0	—	

Bei meinen galvanometrischen Bestimmungen habe ich diese Curve zwar nicht untersucht, aber zwei andere, welche sich dieser nahe anschliessen, nämlich die, welche durch $(x = 0, y = 0,2)$, und die, welche durch $(x = 0,2, y = 0)$ hindurchgeht. Es sind das die Fig. 5 mit 4 und 5 bezeichneten Curven, sie schliessen die Curve I 1 von beiden Seiten her ein, und man wird daher annehmen dürfen, dass, wenn auch I 1 auf galvanometrischem Wege bestimmt worden wäre, die dabei begangenen Fehler nicht grösser gewesen sein würden als bei den Curven 4 und 5. Unter dieser Voraussetzung theile ich in der folgenden Tabelle einige meiner früheren Beobachtungen mit zur Vergleichung der Genauigkeit der Niveau-curvenbestimmung nach der einen und der anderen Methode; zur Reduction auf das hier zu Grunde liegende Maass dividire ich die früheren Beobachtungen durch 2.

Curve 4.				Curve 5.		
x	y ber.	y beob.	Differenz	y ber.	y beob.	Differenz
0,0	5,00	—	—	—	—	—
5,0	7,00	6,79	0,21	0,0	—	—
10,0	10,73	10,88	-0,15	8,12	8,30	-0,18
15,0	14,25	14,21	0,04	12,19	12,63	-0,44
20,0	16,64	16,55	0,09	14,63	14,89	-0,26
25,0	17,36	17,12	0,24	15,23	15,44	-0,21
27,5	17,02	16,84	0,18	14,72	14,87	-0,15

Man wird keinen Anstand nehmen, die Uebereinstimmung der galvanometrisch bestimmten Niveaucurven mit den berechneten als eine befriedigende zu bezeichnen; die Uebereinstimmung der Intensitätscurve I 1 mit der Niveaulinie I 1 dagegen ist eine weit geringere, und man wird wohl noch von einer Aehnlichkeit, aber schwerlich von einem Zusammenfallen dieser beiden Curven sprechen dürfen. Die Intensitätscurve I 1 stimmt über den grössten Theil ihrer Erstreckung hin weit besser zu der genannten Curve 5 als zur Niveaulinie I 1; dieses tritt deutlich in Fig. 7 hervor, wo ich mit dem Ring I 1 die Niveaulinie 5 zusammengezeichnet habe; ich habe hier wie auch in den folgenden Figuren immer nur den vierten Theil der betreffenden Linien gezeichnet, es ist unmittelbar ersichtlich, wie dieselben zu ergänzen sind.

6) Bei den Curvensystemen II und II' dehnten sich die äussersten Ringe bei ihrer Entfernung von den Electroden sehr rasch zu breiten Bändern aus, sodass die Messungen nur über einen kleinen Theil ihres Verlaufs ausgedehnt werden konnten. Die Resultate sind diese:

Curve II 1				Curve II' 1			
x	y der Niveaucurve	y der Intensitätscurve	Differenz	x	y der Niveaucurve	y der Intensitätscurve	Differenz
0,0	17,48	17,48	—	39,2	0,0	0,0	—
5,0	18,96	19,10	-0,14	40,0	3,41	3,75	-0,34
10,0	24,73	24,71	0,02	45,0	8,49	9,59	-1,10
				50,0	10,36	12,59	-2,23

Hiernach zeigt II 1, soweit sie gemessen werden konnte, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Niveau- und Intensitätscurve; II' 1 dagegen nicht.

Bei der Annäherung an die Electroden kommen wir zu folgenden Curven.

Curve I 2.				Curve I 3.			
x	y der Niveau-curve	y der Intensitätscurve	Differenz	x	y der Niveau-curve	y der Intensitätscurve	Differenz
7,74	0,0	0,0	—	—	—	—	—
10,0	6,06	5,18	0,88	10,0	0,0	0,0	—
15,0	10,87	10,03	0,84	15,0	9,05	8,44	0,61
20,0	13,44	12,90	0,54	20,0	11,92	11,42	0,50
25,0	14,00	13,62	0,38	25,0	12,51	12,30	0,21
30,0	12,06	11,44	0,62	30,0	10,34	10,04	0,30
33,53	—	0,0	1,01	33,23	—	0,0	0,72
34,54	0,0	—		33,95	0,0	—	

Curve I 4.

x	y der Niveau-curve	y der Intensitätscurve	Differenz	x	y der Niveau-curve	y der Intensitätscurve	Differenz
11,92	0,0	0,0	—	30,0	8,81	8,94	-0,13
15,0	7,12	6,75	0,37	32,95	—	0,0	0,33
20,0	10,43	10,34	0,09	33,23	0,0	—	
25,0	11,16	11,23	-0,07				

Curve II 2.				Curve II' 2.			
x	y der Niveau-curve	y der Intensitätscurve	Differenz	x	y der Niveau-curve	y der Intensitätscurve	Differenz
0,0	18,36	18,36	—	39,4	0,0	0,0	—
5,0	40,22	41,70	-0,85	40,0	2,81	2,89	-0,08
	20,09	20,02	0,07	45,0	7,62	8,12	-0,50
10,0	38,63	39,71	-1,08	50,0	8,70	9,46	-0,76
	kein Durchschnitt	27,96	—	55,0	7,43	8,18	-0,70
9,41	30,0	34,52	—	59,52	—	0,0	0,07
10,70	—	30,0	1,29	59,59	0,0	—	

Curve II 3.				Curve II' 3.			
x	y der Niveau- curve	y der Intensi- tätscurve	Diffe- renz	x	y der Niveau- curve	y der Intensi- tätscurve	Diffe- renz
0,0	18,75	18,75	—	39,6	0,0	0,0	—
5,0	38,13	37,82	0,31	40,0	2,16	2,29	-0,13
	20,61	20,66	-0,05	45,0	6,86	7,15	-0,29
	36,39	36,32	0,07	50,0	7,21	7,77	-0,56
				55,0	3,91	4,27	-0,36
				55,90	—	0,0	0,29
				56,19	0,0	—	—
Curve II 4.				Curve II' 4.			
0,0	19,22	19,22	—	39,73	0,0	0,0	—
5,0	36,12	35,91	0,21	40,0	1,45	1,17	0,28
	21,27	21,27	0,00	45,0	6,30	6,77	-0,47
	34,14	34,12	0,02	50,0	6,28	6,66	-0,38
				54,02	—	0,0	—
				54,59	0,0	—	0,57

Man erkennt hieraus, dass die Annäherung der Intensitätscurven an die entsprechenden Niveau-curven eine um so grössere ist, je näher jene Linien den Electroden liegen. Bei den Curven 2 ist die Abweichung zwischen den zusammenhörigen Curven noch eine ziemlich bedeutende, und man wird schliessen dürfen, dass auch zwischen den Curven II 1 in ihrem weiteren Verlauf eine bedeutende Abweichung hervortreten würde, wenn die Intensitätscurve weiterhin hätte genau gemessen werden können. Zur weiteren Erläuterung habe ich zunächst in Fig. 8 die Intensitätscurven I 1, II 2 und II' 2 mit den entsprechenden Niveau-curven zusammengezeichnet, die ersteren punktirt, die letzteren durch ausgezogene Linien dargestellt. In Fig. 9 habe ich sodann unter der Annahme, dass die Curven I 4, II 3, II' 4 und die weiter nach den Electroden hin liegenden Farbenringe sich den entsprechenden Niveau-curven ebenso gut anschliessen als die betreffenden galvanometrisch bestimmten Curven constanten Potentials (die galvanometrischen Messungen sind in diesen Bezirken nicht mehr ganz von derselben Genauigkeit wie oben), die Bereiche abgegrenzt und schraffirt dargestellt, innerhalb welcher bei den mir gegebenen Platten die Nobili'schen Ringe mit den Niveau-curven der ebenen electri-

schen Strömung in der Metallplatte als zusammenfallend betrachtet werden können. Diese Bereiche bedecken nur einen kleinen Theil der unendlichen Ebene, und der Verlauf der Niveaulinien in diesen Gebieten ist von verhältnissmässig geringem Interesse, da man von vorn herein weiss, dass in der Nähe der Electroden die Curven constanten Potentials Kreise, resp. Ovale sind.

8) Ich gebe gern zu, dass die Nobili'schen Farbenringe, wenn sie in der von Hrn. Guébbhard vorgeschriebenen Weise erzeugt werden, einen ungefähren Ueberblick über den Verlauf der Niveaucurven für einen Theil der zu untersuchenden Fläche gewähren können; über den Grad der Uebereinstimmung zwischen dem System der Farbenringe und dem der Niveaulinien ist vorliegender Aufsatz ein Urtheil zu geben und in dieser Beziehung meine Dissertation zu ergänzen bestimmt. Von den Aequipotentialcurven sind aber die Nobili'schen Ringe principiell verschieden; ein Farbenring verbindet die Punkte, an denen in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Zersetzungsproducten abgeschieden sind, also nach dem Faraday'schen Gesetze die Punkte, in denen die Intensität der Strömung dieselbe war, seiner Natur nach hat er also mit einer Aequipotentiallinie einer ebenen electrischen Strömung in der Platte gar nichts gemein.

9) Kürzlich hat Hr. Guébbhard¹⁾ auf die Aenderung des Widerstandes im Schliessungskreise hingewiesen, welche durch die variable Schichtendicke der abgelagerten Zersetzungsproducte bedingt wird. Sollte hierdurch wirklich eine nachweisbare Widerstandsänderung veranlasst werden, so wird sie wahrscheinlich in einer Abnahme des Widerstandes bei wachsender Dicke der Schichten bestehen, für die Form der Farbenringe aber — und auf diese kommt es hier allein an — ist eine solche Aenderung ohne Einfluss; denn längs eines solchen Ringes wird an allen Punkten in gleichen Zeiten gleich viel abgelagert, die Dichtigkeit der Strömung ist also auch an allen Punkten des Ringes in demselben Augenblick dieselbe, und der Ring

1) A. Guébbhard, Sur la théorie des figures équipotentielles obtenues par la méthode électrochimique. Compt. rend. 95. 1882. Juillet 3.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVIII.

stellt in jedem Augenblick eine Curre constanter Intensität der Strömung dar. — Ferner soll die Polarisation an der Metallplatte so stark sein, dass schon wenige Minuten nach Stromschluss ein Einströmen der Electricität in die Platte nicht mehr statt hat, letztere also an der Stromleitung keinen Antheil mehr nimmt. Auch ein solcher Zustand ist für die Ausbildung der Farbenringe ohne Bedeutung, denn sobald eine Strömung in die Platte nicht mehr erfolgt, kann auch an eine Abscheidung von Zersetzungsproducten, also auch an eine Formänderung der Ringe auf der Platte nicht mehr gedacht werden.

10) Was die Lage der Niveauflächen in dem Electrolyten und der Metallplatte und somit den Verlauf der Niveau-curven in der Grenzfläche anlangt, so kann man sich davon folgendermassen ein Bild machen. Bezeichnen wir alle Grössen, welche sich auf die Flüssigkeit beziehen, mit dem Index f , und alle auf die Metallplatte bezüglichen durch ein angehängtes m , und nehmen wir an, es liefen die Electroden durch die Flüssigkeit und die Metallplatte ganz hindurch. Dann ist in einiger Entfernung von der Grenzfläche:

$$V_f = \text{Const.} \frac{E_f}{k_f} \varphi(r_1, r_1', \dots); \quad V_m = \text{Const.} \frac{E_m}{k_m} \varphi(r_1, r_1', \dots);$$

wenn V das Potential, E die einströmende Electricitätsmenge, k das specifische Leitungsvermögen und $\varphi(r_1, r_1', \dots)$ eine Function der Entfernungen des variablen Punktes von den Electroden bezeichnet. Ist nun in einem bestimmten Punkte der Flüssigkeit $V_f = \gamma$, so ist in dem gegen die Electroden gleich gelegenen Punkte der Metallplatte:

$$V_m = \frac{k_f}{k_m} \cdot \frac{E_m}{E_f} \gamma;$$

oder wenn wir annehmen:

$$k_f = 2 \cdot 10^{-6}, \quad k_m = 10,$$

$$V_m = 2 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{E_m}{E_f} \gamma = a\gamma.$$

Denken wir uns nun für jeden Punkt den Werth V_f bestimmt und auf einer Verticalen zur Ebene von der Grenzfläche ab aufgetragen, so erhalten wir dadurch eine gewisse

krumme Fläche, welche sich bei unendlicher Annäherung an die Electroden ins Unendliche erstreckt, sonst aber ganz im Endlichen liegt. Der Durchschnitt dieser Fläche mit der xz -Ebene zwischen den beiden gleichnamigen Electroden ($x = \pm 1, y = 0$) und den beiden ungleichnamigen ($x = +1, y = 0$), ($x = +\sqrt{3}, y = 0$) ist in Fig. 10 durch die Curven 1 dargestellt. Eine Fläche von derselben Bedeutung für die Metallplatte erhalten wir, wenn wir für jeden Punkt von der Grenzfläche ab auf einer Verticalen den Werth $V_m = aV_f$ abtragen; in Fig. 10 ist der Durchschnitt dieser Fläche mit der xz -Ebene durch die Curven 2 dargestellt, indem die Richtung der Verticalen hier in entgegengesetztem Sinne als positiv betrachtet wurde, wie vorhin, und, um eine einigermaßen deutliche Zeichnung zu erhalten, $a = 0,01$ angenommen wurde; in Wirklichkeit ist a zweifellos viel kleiner. Mit Hülfe dieser beiden Curven ist es nun leicht, zu jedem Punkt der Flüssigkeit einen Punkt in der Metallplatte zu bestimmen, welcher denselben Potentialwerth besitzt, oder zu jedem Niveaucylinder in der Flüssigkeit einen solchen von gleichem Potential in dem Metall anzugeben. Man hat mit Hülfe der Curve 1 im Electrolyten das Potential α des beliebigen Cylinders A zu bestimmen und diesen Werth α nach entgegengesetzter Richtung auf derselben Verticalen abzutragen, von hier ziehe man eine Parallele zur x -Axe, dann liefert der Durchschnitt dieser Parallelen mit der Curve 2 den Verticalcylinder B im Metall, welcher ebenfalls den Potentialwerth α besitzt. — Nicht viel anders werden sich die Verhältnisse gestalten, wenn die Electroden dicht über der Metallplatte enden, es wird dadurch nur der Factor a geändert werden, und es bleibt die Möglichkeit der Bestimmung der Cylinder A und B von gleichem Potentialwerthe bestehen. Je zwei solcher Cylinder sind dann zu verbinden durch eine Fläche, welche sich sehr wenig von der Grenzfläche der beiden Mittel abheben wird, und welche die Grenzfläche in einer Curve constanten Potentials durchschneidet. In der Grenzfläche hat man nun:

$$k_f \frac{dV}{dz_f} = k_m \frac{dV}{dz_m}, \quad \text{woraus folgt:} \quad \frac{dz_f}{dz_m} = \frac{k_f}{k_m} = \frac{2}{10^7}.$$

Hieraus ergibt sich, dass die Fläche, welche die Cylinder *A* und *B* verbindet und mit diesen zusammen die ganze Fläche constanten Potentials repräsentirt, in der Oberfläche der Metallplatte eine solche Brechung erleidet, dass sie in der Flüssigkeit mit der Grenzfläche einen sehr viel kleineren Winkel bildet als im Metall (Fig. 11). Der Uebergang vom Cylinder *B* zu dem Cylinder *A* wird somit durch eine in der Grenzfläche äusserst nahe dem Cylinder *B* sich anschliessende Curve stattfinden, sodass sich für den Durchschnitt der Flächen constanten Potentials mit der *xz*-Ebene die in Fig. 12 angedeutete Form ergibt. Die analytische Bestimmung dieser Flächen dürfte mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft sein, und Gleiches gilt natürlich für die Ermittlung der durch die Gleichung $dV/dz = \text{const.}$ bestimmten Nobili'schen Ringe.

Göttingen, physik. Inst. Oct. 1882.

**IX. Fernere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molecularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution;
von H. Schröder.**

§ 1. In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾, und ausführlich in einer der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München am 5. Nov. 1881 vorgelegten Abhandlung, abgedruckt in deren Sitzungsberichten, und daraus in diesen Annalen²⁾, habe ich nachgewiesen, dass sich sehr einfache Gesetze der Abhängigkeit der Molecularrefraction von der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten ergeben, wenn man, nach Landolt's und Brühls Vorgang, mit den empirischen Constanten $(\mu - 1)/\partial$, wo μ den Brechungsexponenten und ∂ die Dichtigkeit bezeichnet, die Molecularrefraction $P.(\mu - 1)/\partial$ berechnet, in welcher *P* das Moleculargewicht der Verbindung ausdrückt.

1) Schröder, Berl. Ber. 14. p. 2483. 1881.

2) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 639—675. 1892.

Die Herren A. Lorentz¹⁾ und L. Lorenz²⁾ sind auf theoretischem Wege, der erste durch Entwicklungen welche der electromagnetischen Lichttheorie, die zweite durch solche, welche der gewöhnlichen Aethertheorie entnommen sind, zu dem übereinstimmenden Resultate gelangt, dass der Werth $(\mu^2 - 1) / (\mu^2 + 2) \partial$ eine von der Temperatur unabhängige Constante sein müsse.

In einer der Kgl. Academie der Wissenschaften zu Berlin am 19. Jan. d. J. vorgelegten Abhandlung, reproducirt in Liebigs's Annalen³⁾, hat nun Landolt gezeigt, dass die theoretische Formel $(\mu^2 - 1) / (\mu^2 + 2) \partial$ zu ganz den nämlichen Regeln zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung führt, wie sie von ihm und von Brühl für den empirischen Ausdruck $(\mu - 1) / \partial$ aufgestellt worden sind.

Auch E. Wiedemann⁴⁾ macht darauf aufmerksam, dass man bei Untersuchungen über Brechungsverhältnisse die Lorenz'sche Constante zu Grund legen sollte.

Es war mir daher von grossem Werthe, zu prüfen, ob sich für die mit den Lorenz'schen Constanten berechneten Molecularrefractionen der Verbindungen auch die nämlichen einfachen Gesetzmässigkeiten ergeben würden, welche ich⁵⁾ für die mit den empirischen Constanten $(\mu - 1) / \partial$ berechneten nachgewiesen habe. Ueber das Resultat dieser Untersuchungen habe ich schon im April d. J.⁶⁾ eine vorläufige Mittheilung gegeben.

In der gegenwärtigen Abhandlung werde ich nun darlegen, dass die nach den Lorenz'schen Constanten berechneten Molecularrefractionen Schritt für Schritt, nur noch präziser und schärfer, zu den nämlichen Resultaten führen, zu welchen ich schon früher gelangt war. Ebenso ergibt sich, dass es vortheilhafter ist, die wirklich beobachteten Brechungsexponenten bei der Rechnung anzuwenden, wie

1) A. Lorentz, Wied. Ann. 9. p. 641. 1880.

2) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

3) Landolt, Lieb. Ann. 213. p. 75—113. 1882.

4) E. Wiedemann, Berl. Ber. 15. p. 470. 1882.

5) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 636—675. 1882.

6) Schröder, Berl. Ber. 15. p. 904—998. 1882.

schon L. Lorenz¹⁾ hervorgehoben hat, als den für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge daraus nach der Cauchy'schen Formel berechneten Exponenten A .

Ich werde daher die erwähnten Gesetze nachweisen für den wirklich beobachteten Strahl von grösster und von kleinster Wellenlänge, also für die rothe und für die violette Wasserstofflinie, und dabei die nach der Lorenz'schen Constanten berechnete Molecularrefraction $P.(\mu^2 - 1)/(\mu^2 + 2)\delta$ für den rothen Wasserstoffstrahl μ_α mit $\text{Mr.}\mu_\alpha^2$, für den violetten μ_γ mit $\text{Mr.}\mu_\gamma^2$ bezeichnen, die mit den Constanten $(\mu - 1)/\delta$ berechneten Molecularrefractionen aber entsprechend mit $\text{Mr.}\mu_\alpha$ und $\text{Mr.}\mu_\gamma$. Ich werde mich dabei zunächst, wie in meiner früheren Untersuchung, auf Benutzung der von Brühl²⁾ in sechs Tafeln zusammengestellten Werthe aus seinen und Landolt's Beobachtungen, da sie untereinander völlig vergleichbar sind, beschränken. Eine Beobachtung von Landolt bezeichne ich kurz durch Nebensetzung des Buchstaben L , eine solche von Brühl durch Nebensetzung von Br .

§ 2. Es ergeben sich für die Molecularrefraction $\text{Mr.}\mu^2$ ganz ebenso, wie für die $\text{Mr.}\mu$ die nachfolgenden sieben fundamentalen Thatsachen:

1. Das Refractionsmaass wächst im allgemeinen mit dem Moleculargewicht.
2. In jeder Verbindung hat das Carbonyl CO den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction, wie das Methylen CH_2 .
3. Der Einfluss von O_2 , d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls einer Säure, und der Einfluss von O , eines Esters auf die Molecularrefraction ist ganz der nämliche, wie der Einfluss von CH_2 .
4. Die Gruppe OH_2 der Alkohole übt den nämlichen Einfluss aus wie CH_2 .
5. Der Einfluss des Sauerstoffatoms im Hydroxyl OH auf eine Verbindung ist der dritte Theil des Einflusses von CH_2 .
6. Aus dem Zusammenhange der erwähnten Thatsachen

1) Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 88 u. 101. 1880.

2) Brühl, Lieb. Ann. 203. 1880.

folgt, dass in den gesättigten Verbindungen die Atomrefractionen des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des einwerthig verketteten Sauerstoffs einander gleich sind.

Nennt man diese Atomrefraction eine Refractionstere, oder kurz eine Stere, so kommen also dem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und einwerthig verketteten Sauerstoffatom je eine Stere, dem zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatom in CO aber zwei Steren zu.

Drückt man die Sterenzahl durch eine Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes, wie die Atomzahl durch eine Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes aus, so erhält man die Formeln, welche die Refractionsconstitution ausdrücken.

7. In den ungesättigten Verbindungen haben die mehrfach untereinander verketteten Kohlenstoffatome die Atomrefraction C_1^2 , also die doppelte von derjenigen, welche den einfach verketteten Kohlenstoffatomen eigen ist.

§ 3. Alle die oben erwähnten sieben Thatsachen lassen sich aus den Molecularrefractionen $Mr.\mu_a^2$ und $Mr.\mu_r^2$ ganz ebenso ableiten, wie ich dies früher l. c. für die $Mr.\mu_A$ bewiesen habe.

Ich nehme Anstand, diese ganze Untersuchungsmethode für die neuen Werthe hier ebenso ausführlich vorzulegen. Ich halte es statt dessen für nützlicher und förderlicher, sämtliche im § 1 näher bezeichnete Verbindungen, mit Angabe ihrer Refractionsconstitution nach ihrer Sterenzahl, und bei gleicher Sterenzahl nach ihrer Sterengrösse für den rothen Strahl μ_a geordnet, in zwei Tafeln mitzutheilen, deren erste nach Sterenzahl und Sterengrösse geordnet die Molecularrefractionen $Mr.\mu_a^2$ und $Mr.\mu_r^2$ und $Mr.A^3$, deren zweite die Molecularrefractionen $Mr.\mu_a$ und $Mr.\mu_r$ und $Mr.A$ enthält. In Bezug auf die Ableitung der Sterenzahl aus der chemischen Constitution muss ich auf meine erste Abhandlung l. c. verweisen, da sie völlig unverändert bleibt.

Ich kann alles Folgende viel kürzer darstellen, indem ich mich meist lediglich auf diese Tafeln zu beziehen und nicht alle Werthe zu reproduciren habe.

Tabelle I.

	$\text{Mr. } \mu_s^2$	$\text{Mr. } \mu_r^2$	$\text{Mr. } \mu_a^2$
1. Methylalkohol	$= \text{C}_1\text{H}_5\text{O}_1^1$	$8,849 \text{ L.} = 6 \times 1,391$	$8,01 \text{ L.} = 6 \times 1,335,$
2. Ameisensäure	$= \text{C}_1\text{H}_2\text{O}_2^3$	$8,751 \text{ L.} = 6 \times 1,458$	$8,34 \text{ L.} = 6 \times 1,390.$
3. Aethylaldehyd	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^2$	$11,81 \text{ L.} = 8 \times 1,475$	$11,27 \text{ L.} = 8 \times 1,409.$
4. Aethylalkohol	$= \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_1^1$	$13,00 \text{ L.} = 9 \times 1,444$	$12,47 \text{ L.} = 9 \times 1,386.$
5. Essigsäure	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3^3$	$13,25 \text{ L.} = 9 \times 1,472$	$12,67 \text{ L.} = 9 \times 1,408.$
6. Aethylenalkohol	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^2$	$14,33 \text{ L.} = 10 \times 1,433$	$14,66 \text{ L.} = 10 \times 1,407.$
7. Propargylalkohol	$= \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_1^1$	$14,83 \text{ Br.} = 11 \times 1,348$	$14,07 \text{ L.} = 11 \times 1,316.$
8. Propylaldehyd	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1^2$	$15,93 \text{ Br.} = 11 \times 1,448$	$15,61 \text{ Br.} = 11 \times 1,419.$
9. Acrolein	$= \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2^2$	$16,01 \text{ Br.} = 11 \times 1,455$	$15,43 \text{ Br.} = 11 \times 1,403.$
10. Aceton	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1^1$	$16,05 \text{ L.} = 11 \times 1,459$	$15,71 \text{ L.} = 11 \times 1,428.$
11. Allylalkohol	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1^1$	$16,85 \text{ Br.} = 12 \times 1,404$	$16,42 \text{ Br.} = 12 \times 1,368.$
12. Propylalkohol	$= \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1^1$	$17,42 \text{ Br.} = 12 \times 1,452$	$17,09 \text{ Br.} = 12 \times 1,424.$
13. Propionsäure	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^3$	$17,42 \text{ L.} = 12 \times 1,452$	$17,09 \text{ L.} = 12 \times 1,427.$
14. Isopropylalkohol	$= \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1^1$	$17,44 \text{ Br.} = 12 \times 1,453$	$17,12 \text{ Br.} = 12 \times 1,427.$
15. Aethylformiat	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^3$	$17,93 \text{ L.} = 12 \times 1,494$	$17,59 \text{ L.} = 12 \times 1,466.$
16. Methylacetat	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^3$	$18,03 \text{ L.} = 12 \times 1,503$	$17,69 \text{ L.} = 12 \times 1,474.$
17. Milchsäure	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3^4$	$19,09 \text{ L.} = 13 \times 1,468$	$18,73 \text{ L.} = 13 \times 1,441.$
18. Methylal	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^2$	$19,10 \text{ Br.} = 13 \times 1,469$	$18,75 \text{ Br.} = 13 \times 1,442.$
19. Allylchlorid	$= \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_1\text{Cl}_1^4$	$20,31 \text{ Br.} = 14 \times 1,451$	$19,78 \text{ Br.} = 14 \times 1,413.$
20. Glycerin	$= \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^2$	$20,41 \text{ L.} = 14 \times 1,458$	$20,06 \text{ L.} = 14 \times 1,433.$
21. Butylaldehyd	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_1^2$	$20,52 \text{ Br.} = 14 \times 1,466$	$20,11 \text{ Br.} = 14 \times 1,436.$
22. Isobutylaldehyd	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_1^2$	$20,56 \text{ Br.} = 14 \times 1,469$	$20,15 \text{ Br.} = 14 \times 1,439.$
23. Propylchlorid	$= \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_1\text{Cl}_1^4$	$20,75 \text{ Br.} = 14 \times 1,482$	$20,35 \text{ Br.} = 14 \times 1,454.$
24. Aethylenchlorid	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_1\text{Cl}_1^3$	$20,92 \text{ Br.} = 14 \times 1,494$	$20,49 \text{ Br.} = 14 \times 1,464.$
25. Aethylidenchlorid	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_1\text{Cl}_1^3$	$21,08 \text{ Br.} = 14 \times 1,506$	$20,64 \text{ Br.} = 14 \times 1,474.$
26. Methacrylsäure	$= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^3$	$21,80 \text{ Br.} = 15 \times 1,453$	$21,17 \text{ Br.} = 15 \times 1,411.$
27. Isobutyalkohol	$= \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1^1$	$21,96 \text{ L.} = 15 \times 1,464$	$21,55 \text{ L.} = 15 \times 1,437.$

20. xethylacetamidura	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	$\text{Mr. } \mu_{\text{D}}^{20}$	$\text{Mr. } \mu_{\text{D}}^{20}$	$\text{Mr. } \mu_{\text{D}}^{20}$	$\text{Mr. } \mu_{\text{D}}^{20}$	$\text{Mr. } \mu_{\text{D}}^{20}$	$\text{Mr. } \mu_{\text{D}}^{20}$
26. Methacrylsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	21,08 Br. = $14 \times 1,506$	21,78 Br. = $14 \times 1,556$	21,60 Br. = $15 \times 1,440$	21,60 Br. = $15 \times 1,440$	21,60 Br. = $15 \times 1,440$	21,60 Br. = $15 \times 1,440$
27. Isobutylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	21,80 Br. = $15 \times 1,453$	22,60 Br. = $15 \times 1,507$	22,55 L. = $15 \times 1,503$	22,55 L. = $15 \times 1,503$	22,55 L. = $15 \times 1,503$	22,55 L. = $15 \times 1,503$
28. Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	21,96 L. = $15 \times 1,464$	22,47 L. = $15 \times 1,499$	22,60 Br. = $15 \times 1,504$	22,60 Br. = $15 \times 1,504$	22,60 Br. = $15 \times 1,504$	22,60 Br. = $15 \times 1,504$
29. Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$			22,62 Br. = $15 \times 1,508$	22,62 Br. = $15 \times 1,508$	22,62 Br. = $15 \times 1,508$	22,62 Br. = $15 \times 1,508$
30. Isobuttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$			22,67 L. = $15 \times 1,511$	22,67 L. = $15 \times 1,511$	22,67 L. = $15 \times 1,511$	22,67 L. = $15 \times 1,511$
31. Trimethylcarbinol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$			22,82 L. = $15 \times 1,521$	22,82 L. = $15 \times 1,521$	22,82 L. = $15 \times 1,521$	22,82 L. = $15 \times 1,521$
32. Acetylacetat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$			22,86 L. = $15 \times 1,524$	22,86 L. = $15 \times 1,524$	22,86 L. = $15 \times 1,524$	22,86 L. = $15 \times 1,524$
33. Essigsäureanhydrid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$			24,16 Br. = $17 \times 1,421$	24,16 Br. = $17 \times 1,421$	24,16 Br. = $17 \times 1,421$	24,16 Br. = $17 \times 1,421$
34. Äthyläther	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$			24,54 Br. = $17 \times 1,444$	24,54 Br. = $17 \times 1,444$	24,54 Br. = $17 \times 1,444$	24,54 Br. = $17 \times 1,444$
35. Valerylen	C_5H_8			24,57 Br. = $17 \times 1,445$	24,57 Br. = $17 \times 1,445$	24,57 Br. = $17 \times 1,445$	24,57 Br. = $17 \times 1,445$
36. Propargyläthyläther	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$			25,31 L. = $17 \times 1,489$	25,31 L. = $17 \times 1,489$	25,31 L. = $17 \times 1,489$	25,31 L. = $17 \times 1,489$
37. Propargylacetat	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$			25,38 Br. = $17 \times 1,493$	25,38 Br. = $17 \times 1,493$	25,38 Br. = $17 \times 1,493$	25,38 Br. = $17 \times 1,493$
38. Amylen	C_5H_{10}			25,93 Br. = $18 \times 1,441$	25,93 Br. = $18 \times 1,441$	25,93 Br. = $18 \times 1,441$	25,93 Br. = $18 \times 1,441$
39. Isovaleraldehyd	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$			26,26 Br. = $18 \times 1,459$	26,26 Br. = $18 \times 1,459$	26,26 Br. = $18 \times 1,459$	26,26 Br. = $18 \times 1,459$
40. Benzol	C_6H_6			26,39 Br. = $18 \times 1,466$	26,39 Br. = $18 \times 1,466$	26,39 Br. = $18 \times 1,466$	26,39 Br. = $18 \times 1,466$
41. Allylacetat	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$			26,59 L. = $18 \times 1,477$	26,59 L. = $18 \times 1,477$	26,59 L. = $18 \times 1,477$	26,59 L. = $18 \times 1,477$
42. Allylälthyläther	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$			26,62 Br. = $18 \times 1,479$	26,62 Br. = $18 \times 1,479$	26,62 Br. = $18 \times 1,479$	26,62 Br. = $18 \times 1,479$
43. Isoamylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$			26,72 L. = $18 \times 1,484$	26,72 L. = $18 \times 1,484$	26,72 L. = $18 \times 1,484$	26,72 L. = $18 \times 1,484$
44. Isovaleriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$
45. Chloressigester	$\text{C}_2\text{H}_7\text{ClO}_2$			26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$
46. Propyläthyläther	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$			26,79 L. = $18 \times 1,488$	26,79 L. = $18 \times 1,488$	26,79 L. = $18 \times 1,488$	26,79 L. = $18 \times 1,488$
47. Methylbutyrat	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			26,83 Br. = $18 \times 1,491$	26,83 Br. = $18 \times 1,491$	26,83 Br. = $18 \times 1,491$	26,83 Br. = $18 \times 1,491$
48. Propylacetat	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			27,75 L. = $19 \times 1,461$	27,75 L. = $19 \times 1,461$	27,75 L. = $19 \times 1,461$	27,75 L. = $19 \times 1,461$
49. Phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$			28,22 Br. = $19 \times 1,485$	28,22 Br. = $19 \times 1,485$	28,22 Br. = $19 \times 1,485$	28,22 Br. = $19 \times 1,485$
50. Äthylcarbonat	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$			28,77 Br. = $20 \times 1,438$	28,77 Br. = $20 \times 1,438$	28,77 Br. = $20 \times 1,438$	28,77 Br. = $20 \times 1,438$
51. Diallyl	C_6H_{10}			29,70 Br. = $20 \times 1,485$	29,70 Br. = $20 \times 1,485$	29,70 Br. = $20 \times 1,485$	29,70 Br. = $20 \times 1,485$
52. Hexan	C_6H_{14}			30,79 Br. = $21 \times 1,466$	30,79 Br. = $21 \times 1,466$	30,79 Br. = $21 \times 1,466$	30,79 Br. = $21 \times 1,466$
53. Toluol	C_7H_8			31,20 L. = $21 \times 1,486$	31,20 L. = $21 \times 1,486$	31,20 L. = $21 \times 1,486$	31,20 L. = $21 \times 1,486$
54. Äthylbutyrat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$			31,22 L. = $21 \times 1,487$	31,22 L. = $21 \times 1,487$	31,22 L. = $21 \times 1,487$	31,22 L. = $21 \times 1,487$
55. Capronsäure							

		Mr. μ_a	Mr. μ_p	Mr. A.
56. Acetylcrotonat	$C_6H_{10}^{100,3}$	$31,36 \text{ Br.} = 21 \times 1,493$	$32,44 \text{ Br.} = 21 \times 1,545$	$30,50 \text{ Br.} = 21 \times 1,452.$
57. Methylisovalerianat	$C_6H_{11}^{100,2}$	$31,46 \text{ L.} = 21 \times 1,498$	$32,24 \text{ L.} = 21 \times 1,535$	$30,85 \text{ L.} = 21 \times 1,469.$
58. Isoamylformiat	$C_6H_{12}^{100,3}$	$31,66 \text{ L.} = 21 \times 1,508$	$32,43 \text{ L.} = 21 \times 1,544$	$31,06 \text{ L.} = 21 \times 1,479.$
59. Äthylchlorpropionat	$C_6H_9Cl^{100,3}$	$31,53 \text{ Br.} = 21 \times 1,501$	$32,31 \text{ Br.} = 21 \times 1,539$	$30,92 \text{ Br.} = 21 \times 1,473.$
60. Bittermandelöl	$C_7H_6^{100,3}$	$31,77 \text{ L.} = 21 \times 1,513$	$33,62 \text{ L.} = 21 \times 1,601$	$30,29 \text{ L.} = 21 \times 1,442.$
61. Acetigesteier	$C_6H_{10}^{100,5}$	$31,89 \text{ Br.} = 21 \times 1,519$	$32,74 \text{ Br.} = 21 \times 1,559$	$31,22 \text{ Br.} = 21 \times 1,487.$
62. Äthylacetat	$C_6H_{10}^{100,6}$	$31,91 \text{ L.} = 21 \times 1,520$	$32,70 \text{ L.} = 21 \times 1,557$	$31,30 \text{ L.} = 21 \times 1,490.$
63. Benzylalkohol	$C_7H_8^{100,1}$	$32,23 \text{ Br.} = 22 \times 1,465$	$33,60 \text{ Br.} = 22 \times 1,527$	$31,14 \text{ Br.} = 22 \times 1,416.$
64. Paraldehyd	$C_6H_{12}^{100,2}$	$32,40 \text{ Br.} = 22 \times 1,473$	$33,11 \text{ Br.} = 22 \times 1,505$	$31,85 \text{ Br.} = 22 \times 1,448.$
65. Acetal	$C_6H_{11}^{100,4}$	$32,88 \text{ Br.} = 22 \times 1,495$	$33,65 \text{ Br.} = 22 \times 1,529$	$32,27 \text{ Br.} = 22 \times 1,467.$
66. Äthylaxalat	$C_6H_{10}^{100,6}$	$33,39 \text{ Br.} = 22 \times 1,516$	$34,22 \text{ Br.} = 22 \times 1,555$	$32,74 \text{ Br.} = 22 \times 1,488.$
67. Salicylaldehyd	$C_7H_6^{100,3}$	$34,03 \text{ L.} = 22 \times 1,546$	$36,72 \text{ L.} = 22 \times 1,669$	$31,87 \text{ L.} = 22 \times 1,449.$
68. Oenanthol	$C_7H_{14}^{100,2}$	$34,20 \text{ Br.} = 23 \times 1,487$	$35,03 \text{ Br.} = 23 \times 1,523$	$33,56 \text{ Br.} = 23 \times 1,459.$
69. Oenanthisäure	$C_7H_{14}^{100,3}$	$35,85 \text{ L.} = 24 \times 1,494$	$36,74 \text{ L.} = 24 \times 1,531$	$35,17 \text{ L.} = 24 \times 1,465.$
70. Äthylisovalerianat	$C_6H_{11}^{100,3}$	$35,98 \text{ L.} = 24 \times 1,499$	$36,86 \text{ L.} = 24 \times 1,536$	$35,31 \text{ L.} = 24 \times 1,471.$
71. Äthylchlorbutyrat	$C_7H_{11}^{100,3}$	$36,39 \text{ Br.} = 24 \times 1,516$	$37,29 \text{ Br.} = 24 \times 1,554$	$35,68 \text{ Br.} = 24 \times 1,487.$
72. Isoamylacetat	$C_7H_{13}^{100,3}$	$36,95 \text{ L.} = 24 \times 1,540$	$37,84 \text{ L.} = 24 \times 1,577$	$36,25 \text{ L.} = 24 \times 1,510.$
73. Methylbenzoat	$C_8H_8^{100,3}$	$37,55 \text{ L.} = 25 \times 1,502$	$39,28 \text{ L.} = 25 \times 1,571$	$36,17 \text{ L.} = 25 \times 1,447.$
74. Methylhexylketon	$C_8H_{16}^{100,2}$	$39,07 \text{ Br.} = 26 \times 1,503$	$40,04 \text{ Br.} = 26 \times 1,540$	$38,30 \text{ Br.} = 26 \times 1,473.$
75. Methylisälsäure	$C_8H_8^{100,4}$	$39,80 \text{ L.} = 26 \times 1,532$	$42,09 \text{ L.} = 26 \times 1,619$	$37,98 \text{ L.} = 26 \times 1,461.$
76. Mesitylen	$C_6H_6^{100,12}$	$40,33 \text{ Br.} = 27 \times 1,494$	$41,96 \text{ Br.} = 27 \times 1,554$	$39,05 \text{ Br.} = 27 \times 1,466.$
77. Methylhexylcarbinol	$C_8H_{18}^{100,1}$	$40,35 \text{ Br.} = 27 \times 1,494$	$41,92 \text{ Br.} = 27 \times 1,530$	$39,59 \text{ Br.} = 27 \times 1,466.$
78. Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}^{100,1}$	$41,75 \text{ Br.} = 28 \times 1,491$	$43,52 \text{ Br.} = 28 \times 1,554$	$40,34 \text{ Br.} = 28 \times 1,441.$
79. Äthylbenzoat	$C_9H_{10}^{100,3}$	$42,20 \text{ L.} = 28 \times 1,507$	$44,07 \text{ L.} = 28 \times 1,574$	$40,73 \text{ L.} = 28 \times 1,455.$
80. Isoamylisovalerianat	$C_{10}H_{20}^{100,3}$	$49,72 \text{ L.} = 33 \times 1,507$	$50,93 \text{ L.} = 33 \times 1,543$	$48,76 \text{ L.} = 33 \times 1,478.$
81. Hydrozimmtsäureester	$C_{11}H_{14}^{100,3}$	$50,85 \text{ Br.} = 34 \times 1,495$	$52,71 \text{ Br.} = 34 \times 1,550$	$49,39 \text{ Br.} = 34 \times 1,453.$
82. Triäthylacetat	$C_{12}H_{20}^{100,10}$	$64,36 \text{ Br.} = 42 \times 1,532$	$66,00 \text{ Br.} = 42 \times 1,571$	$63,08 \text{ Br.} = 42 \times 1,502.$
83. Tetraäthylacetat	$C_{14}H_{26}^{100,10}$	$79,22 \text{ Br.} = 48 \times 1,532$		$71,97 \text{ Br.} = 48 \times 1,498.$

Tabelle II.

	Mr. μ_g	Mr. μ_r	Mr. A.
81. Hydrazinmethyläther = $C_{11}H_{14}^{140}O_3$	50,85 Br. = $34 \times 1,495$	52,71 Br. = $34 \times 1,550$	49,39 Br. = $34 \times 1,458$.
82. Triäthylcitrat = $C_{13}H_{20}^{200}O_4^{10}$	64,36 Br. = $42 \times 1,532$	66,00 Br. = $42 \times 1,571$	63,08 Br. = $42 \times 1,502$.
83. Tetraäthylcitrat = $C_{15}H_{24}^{240}O_4^{10}$	73,52 Br. = $48 \times 1,532$		71,97 Br. = $48 \times 1,498$.
1. Methyllalkohol = $C_1H_4^{40}O_1^1$	13,19 L. = $6 \times 2,199$	13,52 L. = $6 \times 2,253$	12,93 L. = $6 \times 2,155$.
2. Ameisensäure = $C_1H_2^{20}O_2^3$	13,94 L. = $6 \times 2,323$	14,36 L. = $6 \times 2,393$	13,61 L. = $6 \times 2,269$.
3. Äthylaldehyd = $C_2H_4^{40}O_1^2$	18,61 L. = $8 \times 2,326$	19,14 L. = $8 \times 2,392$	18,18 L. = $8 \times 2,272$.
4. Äthylalkohol = $C_2H_6^{60}O_1^1$	20,73 L. = $9 \times 2,303$	21,26 L. = $9 \times 2,362$	20,31 L. = $9 \times 2,257$.
5. Essigsäure = $C_2H_4^{40}O_2^3$	21,15 L. = $9 \times 2,350$	21,74 L. = $9 \times 2,416$	20,69 L. = $9 \times 2,299$.
6. Äthylenalkohol = $C_2H_6^{60}O_2^2$	23,82 L. = $10 \times 2,382$	24,45 L. = $10 \times 2,445$	23,32 L. = $10 \times 2,332$.
7. Acrolein = $C_3H_4^{40}O_1^1$	24,67 Br. = $11 \times 2,243$	27,76 Br. = $11 \times 2,524^?$	25,31 Br. = $11 \times 2,301$.
8. Propargylalkohol = $C_3H_6^{60}O_1^1$	24,67 Br. = $11 \times 2,243$	25,52 Br. = $11 \times 2,320$	24,01 Br. = $11 \times 2,183$.
9. Propylaldehyd = $C_3H_6^{60}O_2^2$	26,00 Br. = $11 \times 2,364$	26,75 Br. = $11 \times 2,432$	25,42 Br. = $11 \times 2,311$.
10. Aceton = $C_3H_6^{60}O_2^1$	26,16 L. = $11 \times 2,378$	26,93 L. = $11 \times 2,448$	25,55 L. = $11 \times 2,323$.
11. Allylalkohol = $C_3H_6^{60}O_1^1$	27,88 Br. = $12 \times 2,323$	28,88 Br. = $12 \times 2,407$	27,09 Br. = $12 \times 2,258$.
12. Isopropylalkohol = $C_3H_8^{80}O_1^1$	28,58 Br. = $12 \times 2,362$	29,33 Br. = $12 \times 2,444$	27,99 Br. = $12 \times 2,353$.
13. Propylalkohol = $C_3H_8^{80}O_1^1$	28,60 Br. = $12 \times 2,363$	29,36 Br. = $12 \times 2,447$	28,00 Br. = $12 \times 2,353$.
14. Propionsäure = $C_3H_6^{60}O_2^3$	28,82 L. = $12 \times 2,385$	29,40 L. = $12 \times 2,450$	28,01 L. = $12 \times 2,334$.
15. Äthylformiat = $C_3H_6^{60}O_2^2$	29,23 L. = $12 \times 2,436$	30,02 L. = $12 \times 2,502$	28,61 L. = $12 \times 2,384$.
16. Methylacetat = $C_3H_8^{80}O_2^2$	29,41 L. = $12 \times 2,451$	30,21 L. = $12 \times 2,517$	28,78 L. = $12 \times 2,398$.
17. Methylal = $C_3H_8^{80}O_2^3$	31,08 Br. = $13 \times 2,391$	31,88 Br. = $13 \times 2,452$	30,46 Br. = $13 \times 2,343$.
18. Milchsäure = $C_3H_6^{60}O_4^4$	31,87 L. = $13 \times 2,452$	32,78 L. = $13 \times 2,522$	31,18 L. = $13 \times 2,398$.
19. Allylchlorid = $C_3H_5^{50}Cl^4$	33,64 Br. = $14 \times 2,403$	33,87 Br. = $14 \times 2,419$	32,63 Br. = $14 \times 2,351$.
20. Isobutylaldehyd = $C_4H_8^{80}O_1^2$	33,64 Br. = $14 \times 2,403$	34,61 Br. = $14 \times 2,472$	32,89 Br. = $14 \times 2,349$.
21. Butylaldehyd = $C_4H_8^{80}O_1^2$	33,68 Br. = $14 \times 2,406$	34,64 Br. = $14 \times 2,474$	32,93 Br. = $14 \times 2,352$.
22. Propylchlorid = $C_3H_7^{70}Cl^4$	34,11 Br. = $14 \times 2,436$	34,28 Br. = $14 \times 2,449$	33,36 Br. = $14 \times 2,383$.
23. Glycerin = $C_3H_8^{80}O_3^3$	34,39 L. = $14 \times 2,456$	35,28 L. = $14 \times 2,520$	33,70 L. = $14 \times 2,407$.
24. Äthylidenchlorid = $C_2H_4^{40}Cl^8$	34,92 Br. = $14 \times 2,494$	35,11 Br. = $14 \times 2,508$	34,10 Br. = $14 \times 2,436$.
25. Äthylenchlorid = $C_2H_4^{40}Cl^8$	34,94 Br. = $14 \times 2,496$	35,13 Br. = $14 \times 2,509$	34,12 Br. = $14 \times 2,437$.
26. Isobutylalkohol = $C_4H_{10}^{100}O_1^1$	36,16 L. = $15 \times 2,411$	37,12 L. = $15 \times 2,475$	35,41 L. = $15 \times 2,361$.
27. Äthylacetat = $C_4H_8^{80}O_2^3$	36,22 L. = $15 \times 2,415$	37,19 L. = $15 \times 2,479$	35,46 L. = $15 \times 2,364$.

		Mr. μ_z	Mr. μ_y	Mr. A.
28. Isobuttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^2$	36,25 Br. = $15 \times 2,417$	37,28 Br. = $15 \times 2,483$	35,48 Br. = $15 \times 2,365$.
29. Methacrylsäure	$= C_4^6H_8^8O_2^2$	36,27 Br. = $15 \times 2,418$	37,77 Br. = $15 \times 2,518$	35,07 Br. = $15 \times 2,338$.
30. Buttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^2$	36,28 L. = $15 \times 2,419$	37,27 L. = $15 \times 2,485$	35,50 L. = $15 \times 2,367$.
31. Butylalkohol	$= C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$	36,28 Br. = $15 \times 2,419$	37,24 Br. = $15 \times 2,483$	35,45 Br. = $15 \times 2,363$.
32. Trimethylcarbinol	$= \dots$	36,30 Br. = $15 \times 2,420$	37,28 Br. = $15 \times 2,485$	35,53 Br. = $15 \times 2,369$.
33. Äthyläther	$= \dots$	36,31 L. = $15 \times 2,421$	37,31 L. = $15 \times 2,487$	35,53 L. = $15 \times 2,369$.
34. Essigsäureanhydrid	$= C_4^4H_6^6O_3^3$	36,63 L. = $15 \times 2,442$	37,66 L. = $15 \times 2,511$	35,82 L. = $15 \times 2,388$.
35. Valerylen	$= C_5^5H_8^8$	39,85 Br. = $17 \times 2,344$	41,37 Br. = $17 \times 2,434$	38,65 Br. = $17 \times 2,274$.
36. Amylen	$= C_5^7H_{10}^{10}$	40,35 Br. = $17 \times 2,374$	41,71 Br. = $17 \times 2,454$	39,29 Br. = $17 \times 2,311$.
37. Propargyläther	$= C_5^5H_8^8O_1^1$	40,51 Br. = $17 \times 2,383$	41,81 Br. = $17 \times 2,459$	39,50 Br. = $17 \times 2,324$.
38. Propargylacetat	$= C_5^5H_8^8O_2^2$	40,75 Br. = $17 \times 2,397$	42,08 Br. = $17 \times 2,475$	39,71 Br. = $17 \times 2,336$.
39. Isovaleraldehyd	$= C_5^5H_{10}^{10}O_1^1$	41,60 L. = $17 \times 2,447$	42,80 L. = $17 \times 2,518$	40,66 L. = $17 \times 2,392$.
40. Allylacetat	$= C_5^7H_8^8O_2^2$	43,30 Br. = $18 \times 2,406$	44,80 Br. = $18 \times 2,489$	42,21 Br. = $18 \times 2,345$.
41. Allylällylather	$= C_5^7H_{10}^{10}O_1^1$	43,35 Br. = $18 \times 2,408$	44,78 Br. = $18 \times 2,488$	42,20 Br. = $18 \times 2,344$.
42. Propyläthylather	$= C_5^5H_{13}^{13}O_1^1$	43,80 Br. = $18 \times 2,433$	45,00 Br. = $18 \times 2,500$	42,86 Br. = $18 \times 2,381$.
43. Isoamylalkohol	$= \dots$	43,95 L. = $18 \times 2,441$	45,15 L. = $18 \times 2,508$	43,02 L. = $18 \times 2,390$.
44. Benzol	$= \dots$	43,99 Br. = $18 \times 2,444$	45,18 Br. = $18 \times 2,510$	43,06 Br. = $17 \times 2,392$.
45. Methylbutyrat	$= C_6^6H_8^8O_2^2$	44,03 Br. = $18 \times 2,446$	46,43 Br. = $18 \times 2,579$	42,16 Br. = $18 \times 2,342$.
46. Propylacetat	$= C_6^5H_{10}^{10}O_2^2$	44,04 L. = $18 \times 2,447$	45,23 L. = $18 \times 2,513$	43,11 L. = $18 \times 2,395$.
47. Isovaleriansäure	$= \dots$	44,04 L. = $18 \times 2,447$	45,23 Br. = $18 \times 2,513$	43,11 Br. = $18 \times 2,395$.
48. Chloroessigester	$= C_4^4H_7^7Cl^1O_2^2$	44,12 L. = $18 \times 2,451$	45,35 L. = $18 \times 2,519$	43,16 L. = $18 \times 2,398$.
49. Äthylcarbonat	$= C_6^5H_{10}^{10}O_3^3$	44,47 Br. = $18 \times 2,471$	44,70 Br. = $18 \times 2,488$	43,51 Br. = $18 \times 2,417$.
50. Diallyl	$= C_6^6H_{10}^{10}$	46,34 Br. = $19 \times 2,439$	47,53 Br. = $19 \times 2,502$	45,41 Br. = $19 \times 2,390$.
51. Phenol	$= C_6^6H_6^6O_1^1$	47,45 Br. = $20 \times 2,372$	49,31 Br. = $20 \times 2,466$	45,99 Br. = $20 \times 2,300$.
52. Hexan	$= C_6^6H_{14}^{14}$	47,81 L. = $19 \times 2,516$	50,53 L. = $19 \times 2,659$	45,71 L. = $19 \times 2,406$.
53. Äthylbutyrat	$= C_6^6H_{12}^{12}O_2^2$	48,63 Br. = $20 \times 2,432$	49,96 Br. = $20 \times 2,498$	47,59 Br. = $20 \times 2,380$.
54. Capronsäure	$= \dots$	51,41 L. = $21 \times 2,448$	52,79 L. = $21 \times 2,514$	50,33 L. = $21 \times 2,397$.
55. Methylisovalerianat	$= \dots$	51,70 L. = $21 \times 2,462$	53,15 L. = $21 \times 2,531$	50,67 L. = $21 \times 2,408$.
	$= \dots$	51,80 L. = $21 \times 2,467$	53,25 L. = $21 \times 2,536$	50,77 L. = $21 \times 2,413$.

	Mr. μ''	Mr. μ''	Mr. A.
53. Aethylbutyrat	$= C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	$= 21 \times 2,485$	$50,45 \text{ Br.} = 21 \times 2,402.$
54. Capronsäure	$= C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	$= 21 \times 2,448$	$50,33 \text{ L.} = 21 \times 2,397.$
55. Methylisovalerianat	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$= 21 \times 2,462$	$50,56 \text{ L.} = 21 \times 2,408.$
	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$= 21 \times 2,467$	$50,67 \text{ L.} = 21 \times 2,418.$
56. Aethylcrotonat	$= C_6^6H_{10}^{10}O_2^3$	$= 21 \times 2,485$	$50,45 \text{ Br.} = 21 \times 2,402.$
57. Isoamylformiat	$= C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	$= 21 \times 2,485$	$51,06 \text{ L.} = 21 \times 2,431.$
58. Toluol	$= C_7^7H_8^8$	$= 21 \times 2,486$	$50,06 \text{ Br.} = 22 \times 2,384.$
59. Aethylchlorpropionat	$= C_6^6H_9^9Cl^1O_2^3$	$= 21 \times 2,489$	$51,12 \text{ Br.} = 21 \times 2,434.$
60. Acetessigsäure	$= C_6^6H_{10}^{10}O_3^3$	$= 21 \times 2,518$	$51,62 \text{ Br.} = 21 \times 2,458.$
61. Aethylennacetat	$= C_6^6H_{10}^{10}O_2^3$	$= 21 \times 2,522$	$51,79 \text{ L.} = 21 \times 2,466.$
62. Bittermandelöl	$= C_7^7H_{12}^{12}O_2^3$	$= 21 \times 2,604$	$51,65 \text{ L.} = 21 \times 2,460.$
63. Paraldehyd	$= C_6^6H_{12}^{12}O_3^3$	$= 22 \times 2,432$	$52,48 \text{ Br.} = 22 \times 2,385.$
64. Acetal	$= C_6^6H_{14}^{14}O_2^3$	$= 22 \times 2,451$	$52,82 \text{ Br.} = 22 \times 2,401.$
65. Aethyloxalat	$= C_6^6H_{10}^{10}O_4^4$	$= 22 \times 2,510$	$54,00 \text{ Br.} = 22 \times 2,455.$
66. Benzylalkohol	$= C_7^7H_8^8O_1^1$	$= 22 \times 2,517$	$53,16 \text{ Br.} = 22 \times 2,416.$
67. Salicylaldehyd	$= C_7^7H_6^6O_2^3$	$= 22 \times 2,683$	$54,53 \text{ L.} = 22 \times 2,479.$
68. Oenanthol	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$= 23 \times 2,470$	$55,59 \text{ Br.} = 23 \times 2,417.$
69. Aethylisovalerianat	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$= 24 \times 2,470$	$58,03 \text{ L.} = 24 \times 2,418.$
70. Oenanthesäure	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$= 24 \times 2,479$	$58,19 \text{ L.} = 24 \times 2,425.$
71. Aethylchlorbutyrat	$= C_6^6H_{11}^{11}Cl^1O_2^3$	$= 24 \times 2,518$	$59,10 \text{ Br.} = 24 \times 2,463.$
72. Isoamylacetat	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$= 24 \times 2,541$	$59,70 \text{ L.} = 24 \times 2,487.$
73. Methylbenzoat	$= C_8^8H_8^8O_2^3$	$= 25 \times 2,563$	$61,30 \text{ L.} = 25 \times 2,452.$
74. Methylhexylketon	$= C_8^8H_{16}^{16}O_2^3$	$= 26 \times 2,490$	$63,29 \text{ Br.} = 26 \times 2,434.$
75. Methylisallylsäure	$= C_8^8H_{10}^{10}O_4^4$	$= 26 \times 2,627$	$64,59 \text{ L.} = 26 \times 2,484.$
76. Methylhexylcarbinol	$= C_8^8H_{18}^{18}O_2^3$	$= 27 \times 2,482$	$65,57 \text{ Br.} = 27 \times 2,429.$
77. Mesitylen	$= C_9^9H_{12}^{12}$	$= 27 \times 2,529$	$65,75 \text{ Br.} = 27 \times 2,435.$
78. Phenylpropylalkohol	$= C_9^9H_{12}^{12}O_1^1$	$= 28 \times 2,559$	$68,79 \text{ Br.} = 28 \times 2,457.$
79. Aethylbenzoat	$= C_9^9H_{10}^{10}O_2^3$	$= 28 \times 2,563$	$68,82 \text{ L.} = 28 \times 2,458.$
80. Isoamylisovalerianat	$= C_{10}^{10}H_{20}^{20}O_2^3$	$= 33 \times 2,493$	$80,48 \text{ L.} = 33 \times 2,439.$
81. Hydrozimmtsäurester	$= C_{11}^{11}H_{14}^{14}O_2^3$	$= 34 \times 2,536$	$83,32 \text{ Br.} = 34 \times 2,451.$
82. Triäthylcitrat	$= C_{12}^{12}H_{20}^{20}O_2^{10}$	$= 42 \times 2,561$	$105,09 \text{ Br.} = 42 \times 2,502.$
83. Tetraethylcitrat	$= C_{14}^{14}H_{24}^{24}O_2^{10}$	$= 48 \times 2,562$	$119,97 \text{ Br.} = 48 \times 2,499.$

Von den Chlorverbindungen nehme ich nur diejenigen auf, welche ein Chloratom zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Das Chloratom hat in denselben die Refraktionsconstitution Cl_1^4 , d. h. es trägt vier Steren zur Molecularrefraction bei. Anderen Chlorverbindungen muss ich eine besondere Untersuchung widmen. Die Brom-, Jod- und Stickstoffverbindungen sind von Brühl bis jetzt nur in sehr geringer Zahl untersucht; ich lasse sie vorerst unberührt, denn es liegen noch zu wenige streng vergleichbare Beobachtungen vor, um die dabei auftretenden besonderen Beziehungen mit genügender Sicherheit zu ermitteln. (S. Tabelle I und II p. 152–157.)

§ 4. In Betreff der Tafel I, welche $\text{Mr.}\mu_a^2$ und $\text{Mr.}\mu_r^2$ und $\text{Mr.}A^2$ enthält, muss ich auf die höchst werthvolle Thatsache aufmerksam machen, dass für $\text{Mr.}\mu_a^2$ jede Substanz an ihrem Platze in der ganzen Reihe steht. Für jede Substanz ist die ihrer chemischen Constitution entsprechende, nach den oben (§ 2) erwähnten Gesetzen aus den Atomrefractionen der Elemente sich ergebende Sterenzahl angenommen; gleichwohl ergibt sich, dass keine Substanz, auch wenn sie n relativ grösste Steren hat, übergreift, d. h. eine Molecularrefraction $\text{Mr.}\mu_a^2$ darbietet, welche grösser ist, als diejenige einer Substanz von $n + 1$ relativ kleinsten Steren. Es wird daher in Zukunft leicht sein, jede neu beobachtete Substanz an ihrer richtigen Stelle einzuordnen, sodass über ihre Refraktionsconstitution und, dieser entsprechend, ihre chemische Constitution, soweit ein Zusammenhang zwischen beiden bisher schon ermittelt ist, ein Zweifel nicht übrig bleibt.

Für $\text{Mr.}\mu_r^2$ greifen nur über: Bittermandelöl, Salicylaldehyd und Methylsalicylsäure, welchen eine ungewöhnlich grosse Dispersion angehört.

Weil für $\text{Mr.}\mu_a^2$ des rothen Strahls jede Substanz an ihrem richtigen Platze steht, ist ersichtlich, dass es für die nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Kohlenverbindungen nicht nöthig ist, auf die Molecularrefraction für den idealen Strahl A von unendlicher Wellenlänge zurückzugreifen; doch werde ich § 22 nachweisen, dass es für die aromatischen Verbindungen bei

gewissen Untersuchungen dennoch recht nützlich ist, auch Mr. A² in Betracht zu ziehen.

Minder entsprechend für die aromatischen Substanzen erweisen sich Mr. μ_a und Mr. μ_y der zweiten Tafel. Während für Mr. μ_a^2 (Tafel I) keine einzige, auch keine aromatische Substanz, ungeachtet ihrer grossen Dispersion, in ihrem Werthe über die folgende, eine Stere mehr enthaltende Gruppe übergreift, ist dies für Mr. μ_a (Tafel II) schon bei dreien: dem Phenol, dem Bittermandelöl und der Methylsalicylsäure, und bei dem Salicylaldehyd wenigstens sehr nahe der Fall.

Es ist hierdurch constatirt, dass die Lorenz'schen Constanten den Vorzug verdienen, für welche sich überhaupt viele Gesetzmässigkeiten entschieden genauer herausstellen. Es hängt dies damit zusammen, dass, wie schon Landolt l. c. hervorgehoben hat, sowohl die μ -Formeln als die μ^2 -Formeln der Bedingung der Constanz bei verschiedenen Temperaturen der Beobachtung nur annähernd entsprechen, indem die μ -Formeln mit steigender Temperatur abnehmende, die μ^2 -Formeln dagegen, jedoch in viel minderem Grade, zunehmende Werthe ergeben. Im Nachfolgenden werde ich vielfach nachweisen, dass es gerade aus diesem Grunde sehr werthvoll, ja nothwendig ist, die nach beiden Formeln berechneten Molecularrefractionen in Betracht zu ziehen.

I. Das Refractionsmaass homologer Substanzen wächst im allgemeinen mit dem Moleculargewicht.

§ 5. Die mit den Lorenz'schen Constanten berechneten Molecularrefractionen geben in dieser Beziehung ganz das gleiche Resultat, wie die mit den μ -Constanten berechneten Werthe; siehe meine erste Abhandlung.¹⁾ Da diese fundamentale Thatsache von so grosser Bedeutung ist, gebe ich die Belege für dieselbe ausführlich. Vergleicht man die Molecularrefraction der in ihrer Zusammensetzungsdifferenz um CH₂ fortschreitenden Glieder von Reihen homologer Verbindungen, so ergibt sich:

1) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 642–644. 1882.

A. Für die normalen Säuren.

		Δ		Δ
1.	Ameisensäure	$\text{Mr. } \mu_a^2 = 8,52 \text{ L.}$	$\left. \begin{array}{l} 4,41. \\ 4,49. \\ 4,59. \end{array} \right\}$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2 = 8,75 \text{ L.}$
	Essigsäure	$\text{„ „} = 12,93 \text{ L.}$		$\left. \begin{array}{l} 4,50. \\ 4,59. \\ 4,71. \end{array} \right\}$
	Propionsäure	$\text{„ „} = 17,42 \text{ L.}$		
	Buttersäure	$\text{„ „} = 22,01 \text{ L.}$		

B. Für die normalen Alkohole.

		Δ		Δ
2.	Methylalkohol	$\text{Mr. } \mu_a^2 = 8,16 \text{ L.}$	$\left. \begin{array}{l} 4,55. \\ 4,71. \\ 4,59. \end{array} \right\}$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2 = 8,35 \text{ L.}$
	Aethylalkohol	$\text{„ „} = 12,71 \text{ L.}$		$\left. \begin{array}{l} 4,65. \\ 4,83. \\ 4,70. \end{array} \right\}$
	Propylalkohol	$\text{„ „} = 17,42 \text{ Br.}$		
	Butylalkohol	$\text{„ „} = 22,01 \text{ Br.}$		

Hier wächst das Refraktionsmaass am raschesten vom zweiten zum dritten Glied.

C. Für die Aldehyde.

		Δ		Δ
3.	Aethylaldehyd	$\text{Mr. } \mu_a^2 = 11,50 \text{ L.}$	$\left. \begin{array}{l} 4,43. \\ 4,59. \end{array} \right\}$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2 = 11,81 \text{ L.}$
	Propylaldehyd	$\text{„ „} = 15,93 \text{ Br.}$		$\left. \begin{array}{l} 4,53. \\ 4,70. \end{array} \right\}$
	Butylaldehyd	$\text{„ „} = 20,52 \text{ Br.}$		

D. Für die Acetate.

		Δ		Δ
4.	Methylacetat	$\text{Mr. } \mu_a^2 = 18,03 \text{ L.}$	$\left. \begin{array}{l} 4,11. \\ 4,69. \end{array} \right\}$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2 = 18,47 \text{ L.}$
	Aethylacetat	$\text{„ „} = 22,14 \text{ L.}$		$\left. \begin{array}{l} 4,20. \\ 4,80. \end{array} \right\}$
	Propylacetat	$\text{„ „} = 26,83 \text{ Br.}$		

E. Für die Aethylester.

		Δ		Δ
5.	Aethylformiat	$\text{Mr. } \mu_a^2 = 17,93 \text{ L.}$	$\left. \begin{array}{l} 4,21. \\ 2 \times 4,53. \end{array} \right\}$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2 = 18,37 \text{ L.}$
	Aethylacetat	$\text{„ „} = 22,14 \text{ L.}$		$\left. \begin{array}{l} 4,30. \\ 2 \times 4,60. \end{array} \right\}$
	Aethylbutyrat	$\text{„ „} = 31,20 \text{ L.}$		

F. Für die Aethylchloroester.

		Δ		Δ
6.	Aethylchloracetat	$\text{Mr. } \mu_a^2 = 26,79 \text{ Br.}$	$\left. \begin{array}{l} 4,74. \\ 4,76. \end{array} \right\}$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2 = 27,44 \text{ Br.}$
	Aethylchlorpropionat	$\text{„ „} = 31,53 \text{ Br.}$		$\left. \begin{array}{l} 4,87. \\ 4,98. \end{array} \right\}$
	Aethylchlorbutyrat	$\text{„ „} = 36,39 \text{ Br.}$		

In all diesen sechs bis jetzt vergleichbaren Gruppen ist ein Wachsen der Differenz mit dem Moleculargewicht nachgewiesen.

§ 6. Vergleicht man die Zunahme der Molecularrefraction für einen Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom, so ergibt sich für die Säuren und Aldehyde:

		Δ		Δ
1. { Essigsäure	Mr. $\mu_a^2 = 12,93$ L.	1,43.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 13,25$ L.	1,44.
Aethylaldehyd	„ „ = 11,50 L.		„ „ = 11,81 L.	
2. { Propionsäure	Mr. $\mu_a^2 = 17,42$ L.	1,49.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 17,84$ L.	1,50.
Propylaldehyd	„ „ = 15,93 Br.		„ „ = 16,34 Br.	
3. { Buttersäure	Mr. $\mu_a^2 = 22,05$ Br.	1,53.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 22,59$ Br.	1,55.
Butylaldehyd	„ „ = 20,52 Br.		„ „ = 21,04 Br.	

Die Differenzen wachsen mit dem Moleculargewicht. Die vorstehende lehrreiche Beziehung stellt überdies ausser Zweifel, dass die Zunahme des Refractionsmaasses mit dem Moleculargewicht sich nicht nur auf einzelne Bestandtheile einer Verbindung, sondern auf die Gesamtheit und auf jedes Atom derselben erstreckt, und das Nämliche folgt aus dem nachstehenden Paragraphen sieben.

§ 7. Vergleicht man die Zunahme für einen Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so ergibt sich:

		Δ		Δ
1. { Aethylchloracetat	Mr. $\mu_a^2 = 26,79$ Br.	4,65.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 27,44$ Br.	4,77.
1. { Aethylacetat	„ „ = 22,14 L.		„ „ = 22,67 L.	
2. { Aethylchlorbutyrat	Mr. $\mu_a^2 = 36,39$ Br.	5,19.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 37,29$ Br.	5,34.
2. { Aethylbutyrat	„ „ = 31,20 L.		„ „ = 31,95 L.	

Die Differenzen wachsen mit dem Moleculargewicht.

Alle vorstehenden Thatsachen drücken die nämliche Gesetzmässigkeit aus. Die irrige Annahme von constanten Einflüssen der Elementaratome auf die Molecularrefraction ist aufzugeben. Man muss der Wahrheit die Ehre geben und anerkennen, dass sich die schon von Janovsky¹⁾ hervorgehobene Thatsache bestätigt: die Atomrefraction der Elemente in ihren Verbindungen ist in engen Grenzen variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Molecul vorhandenen Atome.

Die Gesetze dieser Abhängigkeit zu ermitteln ist die Aufgabe fernerer Forschungen, und sehr wesentliches wird dazu im Folgenden schon beigetragen werden.

1) Janovsky, Wien. Ber. 81. p. 539—553. 1880.

II. Metamere Substanzen, bei gleicher Temperatur, haben nicht völlig gleiche, sondern nur sehr genähert gleiche Molecularrefraction.

§ 8. Die Annahme constanter Einflüsse der Elementaratome gründet sich einerseits auf die Annahme constanter Differenzen der Molecularrefraction bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz; diese findet aber nach dem Vorausgehenden nicht statt. Sie gründet sich andererseits auf die Annahme der Gleichheit der Molecularrefraction metamerer Substanzen von gleicher Inanspruchnahme der Valenz der Atome (Brühl). Aber auch diese Annahme ist nicht haltbar, da sich ganz regelmässige Unterschiede in der Molecularrefraction metamerer Substanzen unzweifelhaft herausstellen. Es ist dies zunächst zu erkennen für die zwei Gruppen: A. Säuren und metamere Ester; B. Normal- und Iso- oder Secundärverbindungen.

A. Säuren und metamere Ester.

§ 9. Wie nach Tafel I unmittelbar ersichtlich, ist $\text{Mr. } \mu_a^2$ und $\text{Mr. } \mu_r^2$ und $\text{Mr. } A^2$:

für Propionsäure	etwas	kleiner	als	für Aethylformiat und Methylacetat,
„ Buttersäure	„	„	„	„ Aethylacetat,
„ Valeriansäure	„	„	„	„ Methylbutyrat und Propylacetat,
„ Capronsäure	„	„	„	„ Methylvalerianat u. Amylformiat,
„ Oenanthsäure	„	„	„	„ Aethylvalerianat und Amylacetat.

Es liegt hierdurch klar vor Augen, dass für die μ^2 -Formel das Refractionsmaass der Ester um einen geringen Betrag grösser beobachtet ist, als das der metameren Säuren.

Bedenkt man aber, dass, wie Landolt l. c. hervorgehoben hat, die μ^2 -Formel Werthe liefert, welche mit steigender Temperatur sich etwas vergrössern, so führt die eben nachgewiesene Thatsache zu einer sehr bemerkenswerthen theoretischen Folgerung.

Da die Säuren um einige 40° höher siedend, als die ihnen isomeren Ester, so musste man, wenn man die Säuren und Ester bei correspondirenden Temperaturen, d. h. bei gleicher Spannkraft ihrer Dämpfe, also in streng vergleichbaren Zu-

ständen, beobachten wollte, die Molecularrefraction der Säuren bei höheren Temperaturen messen, als diejenige der Ester. Dann würde sich aber Mr. μ^2 der Säuren etwas grösser und voraussichtlich derjenigen ihrer isomeren Ester wirklich völlig gleich ergeben.

Man wird hierdurch zu der Folgerung geführt, dass die oben dargelegten Ungleichheiten lediglich eine Folge davon sind, dass die μ^2 -Formel für verschiedene Temperaturen nur genähert constante Werthe gibt, und dass die Säuren und ihre isomeren Ester, bei correspondirenden Temperaturen beobachtet, wirklich gleiche Molecularrefraction ergeben würden.

§ 10. Ist diese Folgerung berechtigt, so müssen aber die mit der μ -Formel berechneten Molecularrefractionen, weil sie mit steigender Temperatur etwas abnehmen, bei gleicher Temperatur gemessen, für die Säuren etwas grössere Werthe darbieten als für die Ester.

Dies bestätigt sich in der That, wie aus Tafel II unmittelbar ersichtlich ist, denn hier ist Mr. μ_a und Mr. μ_r und ebenso auch Mr. A:

für Buttersäure	etwas grösser als für	Aethylacetat und Propylacetat,
„ Valeriansäure	„ „ „ „	Methylbutyrat und Propylacetat,
„ Capronsäure	„ „ „ „	Aethylbutyrat,
„ Oenanthsäure	„ „ „ „	Aethylvalerianat.

Es geht aus vorstehenden Beziehungen die Regel wohl unzweifelhaft hervor. Wenn ein einzelner Ester damit nicht übereinstimmt, kann das nicht auffallen, weil die Differenzen die Grenzen der Beobachtungsfehler kaum übersteigen. Nur für das erste Paar: die Propionsäure und ihre metameren Ester findet das gleiche Verhältniss nicht statt aus Grund eines besonderen Verhaltens der Anfangsglieder der Reihen homologer Substanzen, hier der Formiate und der Methyl-ester, worauf ich hier nicht näher eingehen will.

Für die Säuren und ihre metameren Ester geht also aus vorstehenden Beziehungen wenigstens von der Buttersäure ab hervor, dass sie, bei entsprechenden Temperaturen gemessen, wirklich gleiche Molecularrefraction darbieten würden.

B. Normalverbindungen und ihre Metameren.

§ 11. Zu ganz analogen Schlüssen führt die aufmerksame Erwägung der Mr. der Normalverbindungen und ihrer Metameren. Aus Tafel I ist unmittelbar ersichtlich, dass Mr. μ_a^2 und Mr. μ_7^2 , und ebenso Mr. A^2 :

für Propylalkohol	etwas kleiner ist als	für Isopropylalkohol,
„ Butylaldehyd	„ „ „ „	Isobutylaldehyd,
„ Aethylenchlorid	„ „ „ „	Aethylenchlorid,
„ Butylalkohol	„ „ „ „	Trimethylcarbinol,
„ Buttersäure	„ „ „ „	Isobuttersäure.

Wenn es für Butylalkohol und Isobutylalkohol nicht eintrifft, so liegt es wohl nur daran, dass das letztere Präparat, wie schon Brühl¹⁾ bemerkt hat, nicht völlig rein war. Für alle genannten Paare liegt der Siedepunkt der Normalverbindung höher; nur Propylaldehyd und Aceton, welche im nämlichen Verhältniss stehen, machen davon eine Ausnahme. Weil das Aceton höher siedet, wäre zu erwarten, dass seine Mr. μ^2 etwas kleiner sei als diejenige des Propylaldehyds, sie ist aber sehr wenig grösser beobachtet worden. Mit Ausnahme des Propylaldehyds und Acetons, welche wieder zu den Anfangsgliedern ihrer Reihen gehören, sind also alle in § 9 und 10 angewendeten Schlüsse auch hier gültig. Die Mr. der Normalverbindung müsste bei höherer Temperatur beobachtet werden, wenn sich die Temperaturen entsprechen sollten; sie würde dann etwas grösser und derjenigen der metameren gleich gefunden werden.

Ist der Schluss berechtigt, so muss auch hier die für die μ -Formel berechnete Mr. sich für die Normalverbindung etwas grösser ergeben, weil sie mit zunehmender Temperatur abnimmt. In der That ist dies der Fall, wie man für Mr. μ_a und Mr. μ_7 und ebenso Mr. A unmittelbar ersieht. Denn es ist Mr. μ_a und Mr. μ_7 und ebenso Mr. A:

für Propylalkohol	etwas grösser als	für Isopropylalkohol,
„ Butylaldehyd	„ „ „ „	Isobutylaldehyd,
„ Aethylenchlorid	„ „ „ „	Aethylenchlorid,
„ Butylalkohol	„ „ „ „	Isobutylalkohol,
„ Buttersäure	„ „ „ „	Isobuttersäure.

1) Brühl, Lieb. Ann. 203. Nr. 252. 1880.

Das höher siedende Aceton hat auch eine etwas grössere Mr. als der Propylaldehyd, obwohl es nicht die normale Verbindung ist. Da die Differenzen kaum die Fehlergrenzen der Beobachtung überschreiten, kann es der Regel keinen Eintrag thun, wenn dieselbe nur für Butylalkohol und Trimethylcarbinol nicht eintrifft.

Es ist demnach der Schluss berechtigt: Bei correspondirenden Temperaturen beobachtet, haben die Normalverbindungen und ihre Metameren aller Wahrscheinlichkeit nach völlig gleiche Molecularrefraction.

Die vorstehenden theoretisch sehr werthvollen Resultate haben sich nur ergeben können, weil die Beobachtungen von Landolt und Brühl von bewunderungswürdiger Genauigkeit sind. Die hier angewendete Schlussweise über das Verhalten bei correspondirenden Temperaturen wird sich noch fernerhin bewähren und nützlich erweisen. Sie liefert zugleich den Nachweis, wie werthvoll, ja nothwendig es ist, sowohl Mr. μ als Mr. μ^2 in Betracht zu ziehen. Schon Landolt hat am Schlusse der erwähnten Abhandlung darauf hingewiesen, „dass man nunmehr im Stande ist, die optisch-chemischen Rechnungen auf zwei Arten auszuführen, welche sich controliren.“ Das Obige lehrt, dass sie sich auch ergänzen.

III. Die Atomrefractionen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff stehen in einfachen Verhältnissen.

§ 12. Es geht diese fundamentale Thatsache aus der ganzen Reihe der nachfolgenden Untersuchungen mit voller Sicherheit hervor.

IV. In jeder Verbindung hat CO den nämlichen Einfluss auf die Mr. wie CH₂.

§ 13. Aus beiden Tafeln ist unmittelbar ersichtlich, dass die Molecularrefractionen der nachfolgenden Paare entweder völlig identisch sind oder sich doch äusserst nahe liegen:



3. { Isobuttersäure	= $C_4H_8O_2$.	4. { Valeriansäure	= $C_5H_{10}O_2$.
{ Isobutylalkohol	= $C_4H_{10}O$.	{ Amylalkohol	= $C_5H_{12}O$.
5. { Aethylacetat	= $C_4H_8O_2$.	6. { Propylacetat	= $C_5H_{10}O_2$.
{ Aethyläther	= $C_4H_{10}O$.	{ Propyläthyläther	= $C_5H_{12}O$.
7. { Allylacetat	= $C_5H_8O_2$.	8. { Propargylacetat	= $C_5H_8O_2$.
{ Allyläthyläther	= $C_5H_{10}O$.	{ Propargyläthyläther	= C_5H_8O .
9. { Aethylbenzoat	= $C_9H_{10}O_2$.	10. { Milchsäure	= $C_3H_4O_3$.
{ Phenylpropylalkohol	= $C_9H_{12}O$.	{ Methylal	= $C_3H_8O_2$.
11. { Essigsäureanhydrid = $C_4H_6O_3$.			
{ Aethylacetat = $C_4H_8O_2$.			

Für Milchsäure und Methylal Nr. 10 bestätigen sich wieder die Schlüsse von § 9 und 10. Für die höher kochende Milchsäure erscheint $Mr.\mu^2$ etwas kleiner, $Mr.\mu$ aber etwas grösser als für Methylal. Bei correspondirenden Temperaturen beobachtet, würden also beide wohl völlig gleiche $Mr.$ darbieten.

Wenn die $Mr.$ für Ameisensäure etwas grösser sich ergibt, als diejenige für Methylalkohol, und, jedoch in viel minderem Grade, die $Mr.$ von Essigsäure etwas grösser als diejenige von Aethylalkohol, so darf man bei der völligen Gleichheit von $Mr.\mu^2$ für alle übrigen Säuren und Alkohole Nr. 1 bis 4 und für die Ester und Aether Nr. 5 bis 8 daraus nicht schliessen, dass CO einen durchschnittlich etwas grösseren Einfluss übe, als CH_2 , sondern, nachdem die gesetzmässige Veränderlichkeit des Refractionsmaasses nachgewiesen ist, gibt man den Thatsachen einen richtigen Ausdruck nur dadurch, dass man anerkennt: Das Refractionsmaass der Alkohole ist anfangs niedriger, wächst aber rascher und wird schon vom dritten Glied an demjenigen der Säuren gleich.¹⁾

V. In den Säuren und Estern hat O_2 , und in den Alkoholen hat HOH den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction wie CH_2 .

§ 14. Es lässt sich diese Thatsache für $Mr.\mu_a^2$ und $Mr.\mu_r^2$ ganz ebenso ableiten, wie ich es für $Mr.\mu_A^2$ gethan

1) Schröder, Wied. Ann. 15, p. 671. 1882. (§. 48).

2) Schröder, Wied. Ann. 15, p. 647—650. 1882.

habe. Ich gehe hier nicht näher darauf ein, weil sich die Thatsache aus dem nachfolgenden indirect mit völlig genügender Sicherheit ergibt.

VI. Die Atomrefraction O in OH ist ein Drittheil des Einflusses von CH_3 .

§ 15. Für die $\text{Mr.}\mu^2$ stimmt das Refractionsmaass der Säuren und Aldehyde völlig überein, und der Aldehyd hat immer genau eine Stere weniger als die Säure, wenn für CH_2 und für O_2 der Säure drei Steren angenommen werden.

Man hat die nachfolgende Reihe äusserst lehrreicher Beziehungen:

		Mr. A ²	Mr. μ_a^2	Mr. μ_y^2
1.	{ Essigsäure = $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_2^8$	= $9 \times 1,408$	$9 \times 1,437$	$9 \times 1,472$.
	{ Aethylaldehyd = $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_1^2$	= $8 \times 1,409$	$8 \times 1,438$	$8 \times 1,476$.
2.	{ Propionsäure = $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^8$	= $12 \times 1,424$	$12 \times 1,452$	$12 \times 1,487$.
	{ Propylaldehyd = $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_1^2$	= $11 \times 1,419$	$11 \times 1,448$	$11 \times 1,485$.
3.	{ Buttersäure = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_2^8$	= $15 \times 1,440$	$15 \times 1,467$	$15 \times 1,503$.
	{ Butylaldehyd = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_1^2$	= $14 \times 1,436$	$14 \times 1,466$	$14 \times 1,503$.
4.	{ Isobuttersäure = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_2^8$	= $15 \times 1,441$	$15 \times 1,469$	$15 \times 1,504$.
	{ Isobutylaldehyd = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_1^2$	= $14 \times 1,439$	$14 \times 1,469$	$14 \times 1,506$.
5.	{ Valeriansäure = $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_2^8$	= $18 \times 1,456$	$18 \times 1,484$	$18 \times 1,521$.
	{ Valeraldehyd = $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_1^2$	= $17 \times 1,459$	$17 \times 1,489$	$17 \times 1,527$.
6.	{ Oenanthsäure = $\text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^8$	= $24 \times 1,465$	$24 \times 1,494$	$24 \times 1,531$.
	{ Oenanthol = $\text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_1^2$	= $23 \times 1,459$	$23 \times 1,487$	$23 \times 1,523$.

Das Refractionsmaass der Säuren und Aldehyde stimmt in allen sechs Paaren auf drei Ziffern vollkommen genügend überein. Dem Aldehyd entspricht eine Stere weniger, als der Säure. Die Säuren untereinander und die Aldehyde untereinander schreiten unter Zunahme des Refractionsmaasses, d. h. der Grösse der Stere, jedem hinzutretenden C_1^1H_2^2 entsprechend je um drei Steren fort, und in den Säuren sind für O_2 ebenso wie für CH_2 drei Steren angenommen. Stets unterscheidet sich die Säure vom Aldehyd, dem O in OH entsprechend, genau um den dritten Theil des dem CH_2 und O_2 entsprechenden Werthes, d. h. um eine Stere.

Die einfachen Verhältnisse der Atomrefractionen der Elemente sind hierdurch unwiderleglich nachgewiesen.

Da die Molecularrefraction μ^3 für die Säuren und Alkohole vom dritten Glied ab (§ 13) die nämliche ist, so ergeben sich natürlich ebenso einfache Verhältnisse für die Alkohole und Aldehyde.

Der erfahrungsmässige Nachweis einfacher Verhältnisse kann präziser kaum gedacht werden, als er hier thatsächlich vorliegt. Es wird daher diese Tabelle der $\text{Mr. } \mu^2$ für die Säuren und Aldehyde in der Geschichte der Wissenschaft eine Stelle behalten.

Wie sehr man sich, der jetzt herrschenden Mode entsprechend, auch sträuben mag, solche einfache Verhältnisse anzuerkennen, im Angesicht der vorliegenden Thatsachen wird das nicht ferner möglich und zulässig sein.

Für meine Person habe ich seit Decennien aus den Beobachtungen entnommen, dass die Einflüsse der Elementaratome auf die physikalischen Constanten der Verbindungen in einfachen Beziehungen stehen müssen. Sie im einzelnen festzustellen, dazu sind die Beobachtungen noch lange nicht an allen Stellen so reif, wie an dieser Stelle. Aber es wird nicht eher gelingen, aus den physikalischen Eigenschaften wirklich brauchbare Schlüsse auf die chemische Natur der Verbindungen zu ziehen, als bis man sich zur Anerkennung jener Thatsache wird genöthigt gesehen haben.

§ 16. Für die $\text{Mr. } \mu^2$ stimmt nach Obigem das Refraktionsmaass oder die Stere der Säuren und Aldehyde vollkommen überein.

Für die $\text{Mr. } \mu$ ist das nicht in gleichem Grade der Fall. Hier ist die Stere anfangs für die Aldehyde kleiner, als für die Säuren, wächst aber rascher und wird derjenigen der Säuren erst in den höheren Gliedern gleich.¹⁾ Es ist dies wahrscheinlich auch nur eine Folge der ungenügenden Näherung der μ -Formeln an die Constanz mit der Temperatur; denn für entsprechende Zustände müssten die Säuren bei höheren Temperaturen beobachtet werden, wofür sich ihre $\text{Mr. } \mu$ kleiner, und wahrscheinlich derjenigen der Aldehyde der Stere nach entsprechend ergeben würde.

1) Schröder, l. c. p. 671.

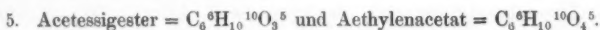
§ 17. Die Säuren unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass sie ein einwerthig gebundenes O mehr enthalten, und das Refractionsmaass $\text{Mr.}\mu^2$ ist für beide übereinstimmend. Ganz das Nämliche gilt auch für die nachfolgenden Paare, welche sich ebenfalls um ein oder zwei einwerthig gebundene O unterscheiden.

		$\text{Mr.}\mu_A^2$	$\text{Mr.}\mu_a^2$	$\text{Mr.}\mu_y^2$
1.	Benzylalkohol	$= \text{C}_7^{12}\text{H}_8^8\text{O}_1^1$	$= 22 \times 1,416$	$22 \times 1,465$
	Toluol	$= \text{C}_7^{12}\text{H}_8^8$	$= 21 \times 1,415$	$21 \times 1,466$
2.	Phenylpropylalkohol	$= \text{C}_9^{12}\text{H}_{12}^{12}\text{O}_1^1$	$= 28 \times 1,441$	$28 \times 1,491$
	Mesitylen	$= \text{C}_9^{12}\text{H}_{12}^{12}$	$= 27 \times 1,446$	$27 \times 1,494$
3.	Glycerin	$= \text{C}_3^8\text{H}_8^8\text{O}_3^3$	$= 14 \times 1,433$	$14 \times 1,458$
	Propylalkohol	$= \text{C}_3^8\text{H}_8^8\text{O}_1^1$	$= 12 \times 1,424$	$12 \times 1,452$
4.	Acetal	$= \text{C}_6^8\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^2$	$= 22 \times 1,467$	$22 \times 1,495$
	Hexan	$= \text{C}_6^8\text{H}_{14}^{14}$	$= 20 \times 1,457$	$20 \times 1,485$

Die Steren aller dieser Paare stimmen auf drei Ziffern genügend überein.

Auch hier ergibt sich nach Tafel II für $\text{Mr.}\mu$ für die höher kochenden sauerstoffreicheren Glieder ein etwas grösseres Refractionsmaass infolge ungenügender Näherung an die Constantz, und würde sich, bei entsprechend höherer Temperatur beobachtet, angemessen niedriger ergeben.

§ 18. Dass die Atomrefractionen des Sauerstoffs je nach seiner Bindungsweise in einfachen Verhältnissen stehen, geht insbesondere noch sehr prägnant hervor aus der völligen Uebereinstimmung der $\text{Mr.}\mu^2$ und $\text{Mr.}\mu$ in beiden Tafeln für die beiden Verbindungen:



VII. Mehrfach verkettete Kohlenstoffatome ungesättigter Verbindungen haben die Atomrefraction C_1^2 .

§ 19. Sowohl die Säuren und Aldehyde, als die eben erwähnten fünf Paare von gleicher Stere enthalten je eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen. Ich habe schon früher¹⁾ namentlich für die Allylverbindungen nachgewiesen, dass das Refractionsmaass hauptsächlich von dem Wasserstoffgehalt abzuhängen scheint, indem Verbindungen von

1) Schröder, l. c. § 23—26.

entsprechendem chemischen Charakter und gleichem Wasserstoffgehalt sehr häufig auch gleiches Refractionsmaass haben.

So ist das Refractionsmaass für die brechbareren Strahlen des Lichts bei den entsprechenden Aethyl- und Allylverbindungen von gleichem Wasserstoffgehalt für $\text{Mr. } \mu^2$ nahe übereinstimmend.

Das Refractionsmaass für $\text{Mr. } \mu^2$ stimmt für Amylen und Diallyl von gleichem Wasserstoffgehalt nahe überein:

	Mr. A^2	Mr. μ_a^2	Mr. μ_y^2
{ Amylen = $\text{C}_5^7\text{H}_{10}^{10}$	$= 17 \times 1,415$	$17 \times 1,449$	$17 \times 1,493.$
{ Diallyl = $\text{C}_6^{16}\text{H}_{10}^{10}$	$= 20 \times 1,400$	$20 \times 1,438$	$20 \times 1,459.$

Ueberdies ist hier wieder das Refractionsmaass von $\text{Mr. } \mu^2$ wie man sieht, für das höher siedende Diallyl etwas kleiner, für $\text{Mr. } \mu$ aber etwas grösser, sodass wieder der Schluss berechtigt ist, dass Amylen und Diallyl, bei entsprechenden Temperaturen beobachtet, gleiches Refractionsmaass darbieten würden, Aehnliches gilt von Aethylalkohol und Allylalkohol.

Es schliesst sich mit einer Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome hier noch an das Crotonat:

	Mr. μ_A^2	Mr. μ_a^2	Mr. μ_y^2
{ Propylacetat = $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2^3$	$= 18 \times 1,462$	$18 \times 1,491$	$18 \times 1,526.$
{ Aethylcrotonat = $\text{C}_6^8\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2^3$	$= 21 \times 1,452$	$21 \times 1,493$	$21 \times 1,545.$

Dem Crotonat entspricht eine etwas grössere Dispersion. Für die mittleren Strahlen ist das Refractionsmaass beider Ester von gleichem Wasserstoffgehalt übereinstimmend.

§ 20. Dagegen haben sowohl für $\text{Mr. } \mu^2$ als für $\text{Mr. } \mu$ die Propylverbindungen, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten, eine sehr nahe gleiche, aber doch stets etwas grössere Molecularrefraction, als die entsprechenden Allylverbindungen, wie aus den Tafeln unmittelbar ersichtlich ist

Gerade in dieser sich überall bestätigenden Gesetzmässigkeit in der Beschaffenheit des Refractionsmaasses liegt nicht nur die Berechtigung, sondern die Nöthigung, für die doppelt verketteten Kohlenstoffatome des Allyls und ähnlicher Verbindungen, wie es in den Tafeln und oben überall geschehen ist, die Refractionsconstitution C_1^2 anzuerkennen; denn Allyl = C_3^5H_5^5 und Propyl = C_3^3H_7^7 müssen sich bei

gleicher Sterenzahl dadurch unterscheiden, dass das Refraktionsmaass des wasserstoffreicheren Propyls etwas grösser ist.

Aus dem nämlichen Grunde muss sich bei gleicher Sterenzahl das Refraktionsmaass des Valerylens = $C_5^6H_8^8$ etwas niedriger ergeben als das des Amylens = $C_5^7H_{10}^{10}$, obwohl die Mr. beider nahe übereinstimmt. In den Tafeln ist ersichtlich, dass dies der Fall ist.

§ 21. Ganz analoge Beziehungen ergeben sich nun auch für die Propargylverbindungen. Die mehrfach verketteten drei Kohlenstoffatome des Propargyls haben die Refraktionsconstitution C_3^6 . Alle drei von Brühl beobachteten Propargylverbindungen ordnen sich in beiden Tafeln an Stellen ein, an welchen denselben drei Steren mehr entsprechen, als ihnen angehören würden, wenn das Propargyl einfach verkettete Kohlenstoffatome als C_3^3 enthielte.

Methylalkohol vom Siedepunkt $S = 66^\circ$ und Propargylalkohol vom Siedepunkt $S = 114^\circ$, welche gleich viel Wasserstoffatome enthalten, ergeben:

	Mr. A^2	Mr. μ_a^2	Mr. μ_γ^2
f Methylalkohol = $C_1^1H_4^4O_1^1 = 6 \times 1,335$	$6 \times 1,335$	$6 \times 1,360$	$6 \times 1,391$
l Propargylalkohol = $C_3^6H_4^4O_1^1 = 11 \times 1,316$	$11 \times 1,316$	$11 \times 1,348$	$11 \times 1,389$

Der Propargylalkohol von höherem Siedepunkt hat für $Mr. \mu^2$, wie man sieht, ein etwas kleineres Refraktionsmaass, aber für $Mr. \mu$ hat er nach Taf. II ein etwas grösseres; bei entsprechenden Temperaturen beobachtet, würden also Methylalkohol und Propargylalkohol gleiches Refraktionsmaass ergeben.

Auch hier stellt sich also heraus, dass die Annahme C_3^6 im Propargyl nicht eine Näherung, sondern die den gesetzmässigen Beziehungen allein entsprechende ist.

VIII. Aromatische Verbindungen.

§ 22. In Betreff der aromatischen Verbindungen hat schon Brühl die Thatsache constatirt, dass ihre Dispersion eine sehr bedeutende ist. Hier kann also die Uebereinstimmung des Refraktionsmaasses auch bei gleichem Wasserstoffgehalt mit entsprechenden Verbindungen der Fettreihe nicht mehr stattfinden; denn wäre sie für irgend einen Strahl

gültig, so könnte sie für schwächer und für stärker brechbare Strahlen nicht mehr zutreffen. Hier erweist es sich nun nützlich, auch den von der Dispersion unabhängigen Strahl A in Betracht zu ziehen.

Für Mr. A² ist nun in der That wieder das Refraktionsmaass der aromatischen Verbindungen und entsprechender Verbindungen der Fettreihe von gleichem Wasserstoffgehalt durchaus bis auf eine Einheit in der dritten Ziffer sehr nahe übereinstimmend. Es geht dies aus den nachfolgenden Relationen hervor:

1. { Phenol	= C ₆ ¹² H ₆ ⁸ O ₁ ¹	. Mr. A ₂ ² = 26,72 L.	= 19 × 1,406.
{ Aethylalkohol	= C ₂ ² H ₆ ⁸ O ₁ ¹	. „ = 12,47 L.	= 9 × 1,386.
		Diff. = 14,25.	
2. { Bittermandelöl	= C ₇ ¹² H ₈ ⁸ O ₁ ²	. Mr. A ₂ ² = 30,29 L.	= 21 × 1,442.
{ Aceton	= C ₃ ² H ₆ ⁸ O ₁ ²	. „ = 15,71 L.	= 11 × 1,428.
		Diff. = 14,58.	
3. { Benzylalkohol	= C ₇ ¹² H ₈ ⁸ O ₁ ¹	. Mr. A ₂ ² = 31,14 Br.	= 22 × 1,416.
{ Propylalkohol	= C ₃ ² H ₈ ⁸ O ₁ ¹	. „ = 17,09 Br.	= 12 × 1,424.
		Diff. = 14,05.	
4. { Methylbenzoat	= C ₈ ¹⁴ H ₈ ⁸ O ₂ ³	. Mr. A ₂ ² = 36,17 L.	= 25 × 1,447.
{ Aethylacetat	= C ₄ ⁴ H ₈ ⁸ O ₂ ³	. „ = 21,72 L.	= 15 × 1,448.
		Diff. = 14,45.	
5. { Aethylbenzoat	= C ₉ ¹⁶ H ₁₀ ¹⁰ O ₂ ³	. Mr. A ₂ ² = 40,72 L.	= 28 × 1,455.
{ Methylbutyrat	= C ₅ ⁸ H ₁₀ ¹⁰ O ₂ ³	. „ = 26,29 L.	= 18 × 1,461.
		Diff. = 14,43.	
6. { Phenylpropylalkohol	= C ₉ ¹⁵ H ₁₂ ¹² O ₁ ¹	. Mr. A ₂ ² = 40,34 Br.	= 28 × 1,441.
{ Amylalkohol	= C ₅ ⁸ H ₁₂ ¹² O ₁ ¹	. „ = 26,09 L.	= 18 × 1,449.
		Diff. = 14,25.	
7. { Hydrozimmtsäureester	= C ₁₁ ¹⁷ H ₁₄ ¹⁴ O ₂ ³	. Mr. A ₂ ² = 50,85 Br.	= 34 × 1,495.
{ Aethylvalerianat	= C ₇ ⁷ H ₁₄ ¹⁴ O ₂ ³	. „ = 35,98 L.	= 24 × 1,499.
		Diff. = 14,87.	

In diesen sieben Paaren enthält jedesmal das erste Glied vier Kohlenstoffatome und zehn Steren mehr als das zweite. Die Differenz ist immer = 14, = 10 × 1,4..., also zehn Steren. Es kann daraus die oben schon angegebene Sterenzahl der Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindung in jedem Paar abgeleitet werden. Man findet sie immer um

sechs Einheiten grösser als die Anzahl der Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindung, entsprechend der Refraktionsconstitution $C_6^{12}H_6^5$ des Phenyls, welche durch obige Relationen begründet und unwiderleglich erwiesen ist.

Vom dritten Paare ab ist das Refraktionsmaass der höher siedenden Phenylverbindung stets das etwas kleinere und würde, bei entsprechender Temperatur beobachtet, dem anderen gleich werden. Für Mr. A ist umgekehrt das Refraktionsmaass der Phenylverbindung stets das grössere und würde, bei entsprechender Temperatur beobachtet, kleiner und dem anderen wohl gleich werden.

Es schliessen sich der gleichen Relation auch noch die aromatischen Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe mit gleichem Wasserstoffgehalte an:

$$8. \begin{cases} \text{Benzol} & = C_6^{12}H_6^6 & . \text{ Mr. } A^2 = 24,99 \text{ Br.} = 18 \times 1,388. \\ \text{Aethylalkohol} & = C_2^2H_6^5O_1^1 & . \quad , \quad = 12,47 \text{ L.} = 9 \times 1,386. \end{cases}$$

$$\text{Diff.} = 12,52 = 9 \times 1,391.$$

$$9. \begin{cases} \text{Toluol} & = C_7^{12}H_8^6 & . \text{ Mr. } A^2 = 29,71 \text{ Br.} = 21 \times 1,415. \\ \text{Propylalkohol} & = C_3^3H_8^5O_1^1 & . \quad , \quad = 17,09 \text{ Br.} = 12 \times 1,424. \end{cases}$$

$$\text{Diff.} = 12,62 = 9 \times 1,402.$$

$$10. \begin{cases} \text{Mesitylen} & = C_9^{12}H_{12}^{12} & . \text{ Mr. } A^2 = 39,05 \text{ Br.} = 27 \times 1,446. \\ \text{Amylalkohol} & = C_5^5H_{12}^{11}O_1^1 & . \quad , \quad = 26,09 \text{ L.} = 18 \times 1,449. \end{cases}$$

$$\text{Diff.} = 12,96 = 9 \times 1,440.$$

Hier entspricht die Differenz jedesmal neun Steren, woraus sich die angegebene Sterenzahl der Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindung ebenfalls ableiten lässt. Sie ergibt sich ebenso wie vorhin jedesmal um sechs Einheiten grösser, als die Anzahl der Kohlenstoffatome derselben, und führt wie oben zu der Refraktionsconstitution $C_6^{12}H_6^5$ des Phenyls. Auch hier ist, übereinstimmend mit der theoretischen Auffassung das Refraktionsmaass Mr. A^2 für die höher kochende aromatische Verbindung in der Regel etwas kleiner, dagegen für Mr. A stets grösser, als das der Vergleichssubstanz.

Die vorstehenden zehn Paare stellen es völlig ausser Zweifel, dass die sechs Kohlenstoffatome des Phenyls wirklich die Refraktionsconstitution C_6^{12} haben; dass aber das Refraktionsmaass mit der Zunahme der Brechbarkeit der Strahlen sehr rasch wächst.

Auch die Gruppe der vorstehenden zehn Paare enthält eine so unwiderlegliche Bestätigung des Sterengesetzes, dass sie in der Geschichte der Wissenschaft dereinst eine bleibende Stelle behalten wird.

§ 23. In Bezug auf die Dispersion der aromatischen Verbindungen stellt sich noch eine sehr lehrreiche Thatsache heraus.

Als richtigstes Maass der Dispersion möchte ich den Quotienten $\text{Mr. } \mu_r^2 / \text{Mr. } \mu_a^2$ betrachten. Hier sieht man nun, dass diese Quotienten und ebenso die Coëfficienten B der Cauchy'schen Formel in jeder aromatischen Gruppe mit abnehmendem Moleculargewicht wachsen. Man hat in der That:

			$\frac{\text{Mr. } \mu_a^2}{\text{Mr. } \mu_r^2}$	
1.	{ Hydrozimmtsäureester	$= \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	1,037	$B = 0,7130.$
	{ Aethylbenzoat	$= \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	1,044	„ $= 0,8844.$
	{ Methylbenzoat	$= \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1,046	„ $= 0,9466.$
2.	{ Mesitylen	$= \text{C}_9\text{H}_{12}$	1,040	$B = 0,7811.$
	{ Toluol	$= \text{C}_7\text{H}_8$	1,044	„ $= 0,8669.$
	{ Benzol	$= \text{C}_6\text{H}_6$	1,046	„ $= 0,9082.$
3.	{ Phenylpropylalkohol	$= \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	1,042	$B = 0,9145.$
	{ Benzylalkohol	$= \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1,043	„ $= 0,9246.$
	{ Phenol	$= \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	1,047	„ $= 1,039.$
4.	{ Orthotoluidin	$= \text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$	1,054	$B = 1,266.$
	{ Anilin	$= \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1,058	„ $= 1,388.$

Es ist hierdurch der Beweis geliefert, dass der Einfluss eines Componenten auf alle übrigen modificirend einwirkt. Denn es ist offenbar das Phenyl, welches auch den übrigen Bestandtheilen die grosse Dispersion aufprägt, und dies nothwendig in um so geringerem Grade, je grösser ihre Anzahl und relativ ihr Moleculargewicht ist.

Auch in Bezug auf das Refraktionsmaass kommen ganz analoge Verhältnisse vor, auf welche ich jedoch der Kürze wegen hier nicht näher eingehen will.

IX. Chloralkyle.

§ 24. Ein zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebundenes Chloratom übt ganz den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction aus, wie C_1^1H_3^3 .

Es liegen sich in der That, wie man unmittelbar aus beiden Tafeln ersieht die Werthe sowohl für $\text{Mr. } \mu^2$ als für $\text{Mr. } \mu$ stets sehr nahe:

- | | | |
|------|--------------------------|---|
| 1. { | Von Chloressigester | = $\text{C}_4^4\text{H}_7^7\text{Cl}_1^1\text{O}_2^2$ |
| | und den Estern | = $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_2^2$ |
| 2. { | Von Aethylchlorpropionat | = $\text{C}_5^5\text{H}_9^9\text{Cl}_1^1\text{O}_2^2$ |
| | und den Estern | = $\text{C}_6^6\text{H}_{12}^{12}\text{O}_2^2$ |
| 3. { | Von Aethylchlorbutyrat | = $\text{C}_6^6\text{H}_{11}^{11}\text{Cl}_1^1\text{O}_2^2$ |
| | und den Estern | = $\text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^2$ |
| 4. { | Von Aethylenchlorid | = $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{Cl}_2^2$ |
| | und Propylchlorid | = $\text{C}_3^3\text{H}_7^7\text{Cl}_1^1$ |

So nahe die Werthe dieser Paare namentlich für $\text{Mr. } \mu^2$ auch übereinstimmen, so ist doch, wieder der theoretischen Auffassung entsprechend, in den drei ersten Paaren $\text{Mr. } \mu^2$ für das höher siedende Chlorid in der Regel sehr wenig kleiner, $\text{Mr. } \mu$ aber immer etwas grösser.

Der Einfluss des, wie erwähnt, gebundenen Chlors ist also bei correspondirenden Temperaturen sowohl in Bezug auf die Brechung wie auf die Dispersion dem Einfluss von CH_3 gleich zu erachten.

Schlussbemerkung.

§ 25. Ich hätte noch auf einige andere Regelmässigkeiten des Refractionsmaasses aufmerksam zu machen, nehme jedoch Anstand, nachdem ich die wichtigsten Beziehungen glaube dargelegt zu haben, diese Abhandlung noch weiter zu verlängern. Für jede fernere Forschung bieten die vorgelegten Tafeln eine erwünschte Grundlage.

Mögen es die Herren Landolt und Brühl durch das hohe Interesse, welches die Sache gewährt, gütig entschuldigen, wenn ich ihre Beobachtungen diesen Discussionen unterwerfe, ohne, wie gern ich es auch möchte, in der Lage zu sein, eigene Beobachtungen beizutragen. Die Wissenschaft wird denselben die Vortrefflichkeit dieser Beobachtungen stets verdanken; und ich hoffe zuversichtlich, dass dieselben auch meinen persönlichen Dank dafür freundlich annehmen werden.

Karlsruhe, den 24. August 1882.

**X. Ueber die Aufbewahrung von Sauerstoffgas
im Zinkgasometer;
von Dr. Julius Loewe.**

Hr. L. Pfaundler brachte in diesen Annalen (Bd. 17. Heft 1, p. 176) eine Notiz über eine Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech, welcher ich nachstehende kurze Mittheilung beifüge.

Um das Sauerstoffgas, sowie die atmosphärische Luft, welche beide bei der Elementaranalyse organischer Körper Verwendung finden, vor einer Verunreinigung mit Kohlensäure aus der Luft oder vor sauren Dämpfen der Luft des Laboratoriums zu schützen, stelle ich schon seit vielen Jahren dieselben über Kalkwasser. Zu diesem Zwecke bringt man 20—30 g frisch gelöschten Kalk als Pulver in einen starken Leinwandbeutel, schnürt denselben oberhalb der Füllung mit Bindfaden zu und hängt denselben in der Nähe der Ausflusssröhre des Wassergefäßes des Gasometers. Auf diese Art erlangt man die Sicherheit, dass alle Kohlensäure, sowie die sauren Dämpfe, welche das Wasser des Gasometers mit der Zeit aus der Luft absorbiert, durch das Kalkhydrat neutralisirt und für die Arbeit unschädlich gemacht werden. Dieses Verfahren liefert bei der Elementaranalyse noch den weiteren Vortheil, dass die Kali- oder Natronlauge, welche man zum Waschen der Gase vorschlägt, für lange Zeit ganz kaustisch bleibt und dadurch eigentlich weniger zur Reinigung der Gase, sondern mehr als Merkzeichen für den Gasstrom dient und dessen Regulirung gestattet. Der Leinwandbeutel mit dem Kalkpulver kann nach längerem Gebrauche leicht erneuert werden und hat sich bei dessen Gebrauch nach vielen Jahren niemals eine Störung ergeben.

Frankfurt a. M., September 1882.